

10/541213

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-190247

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

H01J 1/304
C01B 31/02
H01J 9/02
H01J 29/04
H01J 31/12

(21)Application number : 2000-386669

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 20.12.2000

(72)Inventor : KONUMA KAZUO

ITO FUMINORI

OKAMOTO AKIHIKO

TOMIHARI YOSHINORI

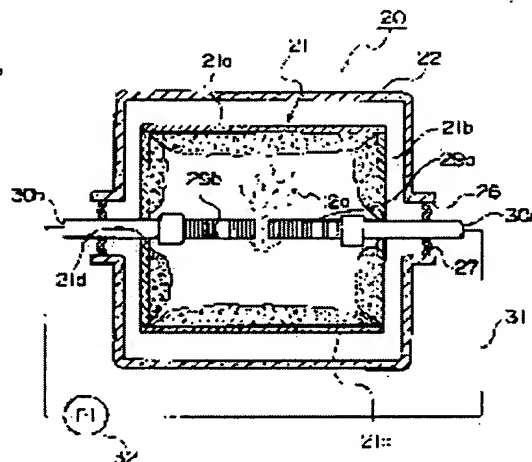
OKADA HIROKO

(54) CNT MEMBRANE AND METHOD FOR MAKING THE SAME AND FIELD EMISSION TYPE COLD CATHODE AND IMAGE DISPLAY DEVICE USING THE CNT MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a CNT membrane that can secure mechanical membrane strength without depending only on an organic binder, can easily obtain a flat shape without bubbles in the membrane, and can eliminate a complicated CNT refining step such as removing impurities other than nano-tubes more than necessary, and can reduce degradation in electron emission characteristic due to increase in the diameter of a bundle.

SOLUTION: In this carbon nano-tube(CNT) and CNT membrane 12 containing particulate impurities, the area ratio of CNT 12a to particulate impurities in a cross section and surface structure is set in the range of 0.5:99.5 to 40:60. In such a CNT membrane 12, the particulate impurities may be made to be composed of the impurities that are obtained along with the CNT 12a during manufacture of the CNT 12a.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] CNT film which is CNT film containing a carbon nanotube (CNT) and a particle-like impurity, and is characterized by setting the surface ratio of the CNT and the particle-like impurity in a cross section and a surface structure as the range of 0.5:99.5-40:60.

[Claim 2] CNT film according to claim 1 characterized by consisting of this impurity obtained with CNT in case said particle-like impurity manufactures said CNT.

[Claim 3] CNT film according to claim 1 or 2 characterized by for said particle-like impurity functioning as a cementitious material which embeds the clearance between CNT(s), and adding further a cementitious material other than this cementitious material.

[Claim 4] CNT film according to claim 3 characterized by said another cementitious material consisting of the organic substance.

[Claim 5] CNT film according to claim 4 characterized by said organic substance consisting of an acrylic, a nitrocellulose, and an ingredient containing at least one of polyimide resin.

[Claim 6] CNT film according to claim 1 to 5 characterized by the filling factor which CNT and said particle-like impurity occupy in said CNT film being 70% or more.

[Claim 7] CNT film given in any 1 term of the claims 3-6 characterized by for said CNT film consisting of cascade screens more than two-layer [by which the laminating was carried out one by one], and setting up separately CNT in each class of this cascade screen, the particle-like impurity, and the content ratio of another cementitious material, respectively.

[Claim 8] The manufacture approach of the CNT film according to claim 7 characterized by the content ratio of CNT being as high as the upper layer, and its said particle-like impurity and content ratio of another cementitious material being as high as a lower layer among said CNT, a particle-like impurity, and another cementitious material.

[Claim 9] CNT film according to claim 8 characterized by the content ratio of said another cementitious material [in / in content ratios other than CNT / in / in the content ratio of CNT in the maximum upper layer / the layer below the maximum upper layer / the lowest layer] being 60 - 70% 70 to 80% 80 to 90%.

[Claim 10] Field emission mold cold cathode characterized by using the CNT film of a publication for any 1 term of the claims 1-9.

[Claim 11] The manufacture approach of the CNT film characterized by constituting the cementitious material which is the manufacture approach of manufacturing the CNT film of a publication, and changes from said particle-like impurity to any 1 term of the claims 1-10, and/or said another cementitious material from an ingredient quicker than the etching rate of CNT, and carrying out patterning of said CNT film.

[Claim 12] The manufacture approach of the CNT film according to claim 11 characterized by making said cementitious material and/or another cementitious material remain with CNT in the CNT film field made to remain in the patterning process of said CNT film.

[Claim 13] The manufacture approach of the CNT film according to claim 11 or 12 characterized by using CNT and the particle-like impurity which were obtained by coincidence at the same process as mutual.

[Claim 14] The manufacture approach of the CNT film according to claim 11 or 12 characterized by using CNT and the particle-like impurity which were obtained at a process which is mutually

different.

[Claim 15] Arc discharge is performed using the carbon rod of the pair which counters mutually within a chamber. CNT and a particle-like impurity are made to deposit on each of the top plate in said chamber, a side plate, and a bottom plate. The top-plate deposits and side plate deposits which are the manufacture approach of manufacturing the CNT film using this deposit, and were deposited on the top plate and side plate in said chamber, respectively are collected. The manufacture approach of the CNT film characterized by having mixed the both sides of said collected top-plate deposit and a side plate deposit by the predetermined weight ratio, having generated the charge of an admixture, and using said particle-like impurity in this charge of an admixture as an ingredient which fills the clearance between CNT(s) in this charge of an admixture.

[Claim 16] The manufacture approach of the CNT film according to claim 15 characterized by adjusting the content of CNT and a particle-like impurity using said side plate deposit and said top-plate deposit so that the surface ratio of the CNT and the particle-like impurity in a cross section and a surface structure may fill the range of 0.5:99.5-40:60.

[Claim 17] Field emission mold cold cathode characterized by using for any 1 term of the claims 11-16 the CNT film manufactured by the manufacture approach of the CNT film a publication.

[Claim 18] The particle-like impurity of particle size with which said CNT film constitutes the electron emission side containing said CNT and particle-like impurity, and exceeds 500nm in this electron emission side is electron emission mold cold cathode according to claim 17 characterized by not being contained.

[Claim 19] The field emission mold image display device characterized by using electron emission mold cold cathode according to claim 18.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the field emission mold cold cathode and the field emission mold image display device which used such CNT film for the CNT film which realizes field emission mold cold cathode which can demonstrate a good emission property especially and its manufacture / processing approach, and a list about the manufacture approach of the carbon nanotube (hereafter referred to also as CNT) film used for the field emission mold cold cathode for example, in a field emission display (hereafter referred to also as FED) etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the carbon nanotube which is a new carbon material is especially expected in the application as emitter ingredients, such as field emission mold cold cathode. CNT has the shape of a cylindrical shape of the hollow which rounded off the graphene sheet with which the carbon atom was arranged regularly in the shape of a tube, an outer diameter is NANOMETORU (nm) order and die length is minute matter with a very high aspect ratio called 0.5 - 10 micrometers of numbers. In CNT of such a configuration, electric-field concentration tends to take place to a part for a point, and a high emission current consistency can be expected. Moreover, since CNT has the property that chemical and physical stability is high, a stable thing is expected to adsorption, an ion bombardment, etc. of the residual gas in a vacuum of operation.

[0003] Two kinds, a monolayer nanotube and a multilayer nanotube, exist in CNT. A monolayer nanotube is a tube of the monoatomic layer thickness which the graphene (carbon hex-steel side of a monoatomic layer) of one sheet closed in the shape of a cylinder, and the diameter is about 2nm. A multilayer nanotube is that to which cylindrical graphene was piled up to the multilayer, and the outer diameter is [the diameter of 5-50nm and a central cavity] 3-10nm. The monolayer nanotube with the high operating frequency as an emitter is generable with the arc discharge which uses a carbon rod as an electrode.

[0004] The method of generating the above-mentioned monolayer nanotube is indicated by the reference of Nature Vol.354(1991) p.56 - 58 grade. There is description of the purport which performs arc discharge in the condition of having filled the inside of a vacuum chamber with the ambient atmosphere of 66500Pa (500Torr) helium or argon gas, having made the edge of this carbon rod countering mutually during this publication using the carbon rod which added iron, cobalt, and nickel as a catalyst metal, and having connected with the electrode. As for CNT, a generation location changes with classes of catalyst metal. For example, when iron and cobalt are added to a catalyst metal, CNT is generated in the soot adhering to a chamber wall.

[0005] The purification method of the above-mentioned monolayer nanotube is indicated by JP,10-120409,A. In this purification method, after performing impact processing by the polar-solvent molecule to the carbon raw material containing the monolayer nanotube generated by the arc discharge method etc. beforehand and performing baking processing and acid treatment further, high grade-ization of 99% of the weight or more of a monolayer nanotube is realized by performing sonication.

[0006] CNT is distributed in a resist, it applies on a substrate, and the method of obtaining the film-like CNT film is indicated by JP,6-252056,A. By this approach, when the homogeneity of thickness is required, spin coating is used. Then, the CNT film is fixed on a substrate by giving baking

required for a resist.

[0007] Moreover, the attempt which utilizes CNT as electron emission occurs. For example, the property at the time of using for Jpn.J.Appl.Phys.Vol.36 (1997) and L1340-L1342 page the monolayer nanotube high-grade-ized according to the above-mentioned purification method as a source of electron emission is reported. The monolayer nanotube after purification is mixed in binders, such as a resist, a nanotube layer is formed in Japanese Patent Application No. No. 145900 [11 to] by technique, such as a spin coat, screen-stencil, and spraying, and the manufacture approach of field emission mold cold cathode and a flat-surface display using they as an electron source is indicated.

[0008] As shown in drawing 16 , in FED of triode structure, emitter 12b which used the CNT film for field emission mold cold cathode is used, and the gate electrode 25 is arranged between emitter 12b and the anode electrode 24. On a glass substrate 10, a conductive substrate or a conductive layer 11 is formed, the CNT film 12 accumulates on a conductive layer 11, and the gate electrode 25 is formed through the insulator layer 23 on the CNT film 12. By the gate opening 17 which penetrates the gate electrode 25 and an insulator layer 23, some CNT film 12 is exposed and emitter 12b is made. A predetermined distance is opened above the glass substrate 10 containing the CNT film 12 and gate electrode 25 grade, the anode electrode 24 is arranged, and the space between both sides is held at a vacuum.

[0009] An electron is made to emit towards the anode electrode 24 on the display of the above-mentioned triode structure from emitter 12b exposed in the gate opening 17 by impressing negative potential to the CNT film 12, and impressing forward potential to the anode electrode 24 and the gate electrode 25, respectively.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] After refining the conventional CNT film, it fixed CNT in the shape of a film by using an organic cementitious material, and had secured mechanical film reinforcement. However, if CNT is hardened only by the organic cementitious material, the CNT film will hold air bubbles by the emission gas which occurs from an organic binder, and the degree of vacuum in equipment will be spoiled. If such CNT film is used for the emitter of FED, in FED [need / the inside of a vacuum / to be operated], the air bubbles which exist in the CNT film will serve as a failure, and the situation that a vacua cannot be obtained in a short time will arise.

[0011] Moreover, when energy is able to be given by approaches, such as ion irradiation, electron irradiation, and heating, as compared with CNT which is an inorganic substance, the component evaporates an organic binder and it tends to emit gas. For this reason, by the CNT film containing many organic binders, by that initial state, even when there are few air bubbles, after energy grant, it also has the problem whose air bubbles increase. Furthermore, since the component is a big molecule, an organic binder may be a molecule also with the big molecule of the gas contained in air bubbles.

[0012] Thus, when a big molecule ionizes, in the electric field more nearly same than the case where a small molecule ionizes, it will have big kinetic energy, and a serious damage will be given to the matter with which this big ion collided. Furthermore, when a big molecule decomposes and it becomes a small gas molecule, the gas molecule of the part will increase, and air bubbles will increase in number further.

[0013] Moreover, in case the CNT film is fixed on a substrate by giving a PURIBE king required for a resist as mentioned above, the problem that many, such as an acrylic which is the organic binder component which sinks into the CNT film, are burned down, and a CNT film front face irregularity-izes by the volume decrease resulting from this, or a clearance occurs with baking arises.

[0014] Moreover, there was a trouble shown below from a viewpoint of electron emission. That is, although the purification process conventionally used before emitter formation is effective when eliminating impurities other than a nanotube and realizing high grade-ization of a nanotube, in that case, the path of the bundle (bundle) of a nanotube may increase and the electron emission characteristic (emission property) may deteriorate. As for the monolayer nanotube formed by arc discharge, laser ablation, etc., nanotubes usually form a bundle with a diameter of about 20-30nm according to the weak coupling force (Van der Waals force) comparatively.

[0015] At the purification process of a nanotube, since impurities other than a nanotube are gradually

eliminated at the same time it passes through two or more processes as shown in JP,10-120409,A mentioned above, the count of contact of an adjoining nanotube increases and bundle-ization promotes. That is, the diameter of a bundle increases. It is possible to emit the electron of many in low electric field in field electron emission, so that the diameter of a bundle of a nanotube is small an emitter point and here. However, as for the nanotube which passed through the purification process, the electron emission characteristic deteriorates according to increase of the diameter of a bundle. [0016] Another technical problem also occurs at a nanotube purification process. Since the particle-like impurity has adhered to CNT in Van der Waals force or a chemical bond, when it is going to remove this particle-like impurity, if it has the energy beyond the above-mentioned Van der Waals force or the chemical bond force, and another way of speaking, the activation energy of the more than which is combining CNT and a particle-like impurity must be given. This energy grant is anxious about a damage arising in association of CNT.

[0017] In case electron emission of the CNT which received the damage is carried out from self after that, the own crystal structure breaks and it also has the problem that the long duration maintenance of the early electron emission characteristic cannot be carried out. In making a particle-like impurity sublimate, or dissolving a particle-like impurity into liquid and removing, there is concern which gives a damage to CNT by sublimation energy grant or dissolution energy grant. It may have effect with the condition important for the property that 1 or several nanotubes are sticking out rather than other bundle configuration nanotubes by the end face in the single Wall nanotube which forms the bundle.

[0018] Since it will become a sharp tip to in the case of a field-electron-emission property the diameter of a bundle being thick and being hard to concentrate electric field in the state of the bundle with which two or more are bundled if 1 or several nanotubes are sticking out in the shape of an antenna at the end, electric field concentrate and electron emission is made by low electric field. Since the nanotube which jumped out in the shape of [this] an antenna may disappear at a purification process, he does not want to make a nanotube refined also at that point. Said antenna-like tip is important also in the measuring instrument and catalytic reaction which used the structure of not only the viewpoint of field electron emission but the edge of CNT.

[0019] Moreover, since the impurity with the other carbon nanotube after purification hardly exists, the rate of the nanotube occupied to the unit area of a nanotube film front face increases. That is, the nanotube point which is a source of electron emission arranges densely on an emitter front face. However, since potential stops permeating around a point when spacing of the adjoining nanotube point becomes extremely small, electric-field concentration falls. Therefore, it becomes the cause by which the electron emission characteristic deteriorates.

[0020] This invention can secure mechanical film reinforcement in view of the above, without being dependent only on an organic binder. It makes it possible to abolish the complicated CNT purification process that a flat configuration is acquired simple, and air bubbles are not held in the film, and impurities other than a nanotube are removed beyond the need. It aims at offering the CNT film which can mitigate degradation of the electron emission characteristic by the diameter increase of a bundle, and offering the manufacture approach of the CNT film of having the good electron emission characteristic.

[0021] This invention aims at offering the image display device using the field emission mold cold cathode using still such CNT film, and this field emission mold cold cathode.

[0022]

[Means for Solving the Problem] For example, when generating CNT by an arc discharge method etc., in the soot adhering to a chamber wall, a particle-like impurity exists with CNT. A particle-like impurity shows the range more than SABUNANOMETORU by 500 nanometers or less. If this invention persons use as a filler the particle-like impurity discarded as an unnecessary thing at the time of formation of the CNT film While being able to acquire the precise restoration condition which embedded the clearance between CNT(s) and secured film reinforcement, without being dependent only on the conventional organic system cementitious material Even if it added other cementitious materials and used the organic cementitious material, since there are few organic binder components, paying attention to the point that the operation effectiveness that there are very few possibilities that a degree of vacuum may be spoiled is acquired, research is wholeheartedly repeated

by emission gas, and it came to make this invention. Since the above-mentioned soot is formed in the interior of vacuum devices through the high energy process in which a carbon raw material reconstructs the atomic arrangement in CNT structure, the particle-like impurity contained for the soot is in the condition of gas being emitted like a formation fault and being hard to emit gas after it. It is effective in obtaining a filler with little emission gas, without increasing a process by using it, without discarding the particle-like impurity which is in the condition of being hard to carry out a gas evolution beforehand.

[0023] In order to attain the above-mentioned purpose, the CNT film of this invention is CNT film containing a carbon nanotube (CNT) and a particle-like impurity, and is characterized by setting the surface ratio of the CNT and the particle-like impurity in a cross section and a surface structure as the range of 0.5:99.5-40:60.

[0024] By the CNT film of this invention, mechanical film reinforcement can be secured without depending for a particle-like impurity only on an organic binder, since the clearance between CNT(s) at the above-mentioned surface ratio was embedded, and the flat configuration which does not hold air bubbles in the film is acquired simple. Moreover, it becomes possible to abolish the complicated CNT purification process that impurities other than a nanotube are removed beyond the need, and degradation of the electron emission characteristic by the diameter increase of a bundle can be mitigated.

[0025] It is desirable that it consists of this impurity obtained with CNT here in case said particle-like impurity manufactures said CNT. In this case, while a process becomes simple, adhesion force with a substrate can do so the effectiveness that the CNT film which has a good emission property highly can be formed.

[0026] Moreover, it is also a desirable mode that said particle-like impurity functions as a cementitious material which embeds the clearance between CNT(s), and a cementitious material other than this cementitious material is added further. In this case, adhesion force with a substrate can form the CNT film which has a good emission property still more highly.

[0027] Preferably, said cementitious material consists of the organic substance. Thereby, baking at low temperature is attained and can do so further the effectiveness that patterning of CNT becomes easy.

[0028] Specifically, said organic substance can consist of an acrylic, a nitrocellulose, and an ingredient containing at least one of polyimide resin. In this case, the fixing condition to the substrate of CNT can be made more reliable.

[0029] Moreover, it is desirable for the filling factor of said particle-like impurity which embeds the clearance between CNT(s) to be 70% or more. In this case, since the CNT film becomes precise, gas cannot remain inside and the effectiveness that a good insulating layer can be formed on said CNT film can be done so.

[0030] It is desirable that said CNT film consists of cascade screens more than two-layer [by which the laminating was carried out one by one], and CNT in each class of this cascade screen, the particle-like impurity, and the content ratio of a cementitious material are set up separately, respectively. For example, it becomes possible to form the respectively optimal condition to the lowest layer which needs the function which mainly fixes to a substrate in the case of the cascade screen which consists of three layers, the interlayer who needs the function which embeds the clearance between CNT(s), and the maximum upper layer which needs CNT which stands straight from the CNT film.

[0031] It is desirable for the content ratio of CNT to be as high as the upper layer, and for its said particle-like impurity and content ratio of another cementitious material to be especially as high as a lower layer among said CNT, a particle-like impurity, and another cementitious material. Specifically, the content ratio of said another cementitious material [in / for content ratios other than CNT / in / for the content ratio of CNT in the maximum upper layer / the layer below the maximum upper layer / the lowest layer] can be set [% / 80 - 90 % / 70 - 80] up to 60 - 70%, respectively.

[0032] Here, it is desirable to form field emission mold cold cathode using said CNT film. In that case, it is strong, and since a uniform insulating layer can be formed, the adhesion force of the CNT film and a substrate can obtain the field emission mold cold cathode which has a stable and long lasting emission property.

[0033] The manufacture approach of the CNT film of this invention is the manufacture approach of manufacturing said CNT film, and is characterized by constituting the cementitious material which consists of said particle-like impurity, and/or said another cementitious material from an ingredient quicker than the etching rate of CNT, and carrying out patterning of said CNT film.

[0034] By the manufacture approach of the CNT film of this invention, in the case of patterning of the CNT film, since the etching rate of a cementitious material and/or another cementitious material is quicker than CNT, the removal process of the CNT film becomes very simple. Moreover, if the cementitious material and/or another cementitious material in the field made to remain are also made to remain when making CNT of a desired field remain and removing CNT film other than this field, after a process can make the CNT film fix strongly to a substrate.

[0035] It is desirable to use CNT and the particle-like impurity which were obtained by coincidence at the same process as mutual here. Thereby, the effectiveness that a process can form firm CNT simple is acquired. Or it is also a desirable mode to replace with this and to use CNT and the particle-like impurity which were obtained at a process which is mutually different. in this case, CNT and a particle-like impurity -- a mixing ratio can be controlled more correctly.

[0036] Moreover, the manufacture approach of the CNT film of this invention performs arc discharge using the carbon rod of the pair which counters mutually within a chamber. CNT and a particle-like impurity are made to deposit on each of the top plate in said chamber, a side plate, and a bottom plate. The top-plate deposits and side plate deposits which are the manufacture approach of manufacturing the CNT film using this deposit, and were deposited on the top plate and side plate in said chamber, respectively are collected. The both sides of said collected top-plate deposit and a side plate deposit are mixed by the predetermined weight ratio, the charge of an admixture is generated, and it is characterized by using said particle-like impurity in this charge of an admixture as an ingredient which fills the clearance between CNT(s) in this charge of an admixture.

[0037] In the manufacture approach of the CNT film of this invention, the top-plate deposit and side plate deposit which were collected from the top plate and the side plate are mixed by the predetermined weight ratio. Furthermore, since the particle-like impurity in the charge of an admixture was used as an ingredient which fills the clearance between CNT(s) in this charge of an admixture, mechanical film reinforcement can be secured without being dependent only on an organic binder, and the CNT film of the shape of flatness which does not hold air bubbles in the film can be obtained simple. Moreover, since the complicated CNT purification process that impurities other than a nanotube are removed beyond the need can be abolished, degradation of the electron emission characteristic by the diameter increase of a bundle is mitigable.

[0038] Using said side plate deposit and said top-plate deposit, specifically, the content of CNT and a particle-like impurity can be adjusted so that the surface ratio of the CNT and the particle-like impurity in a cross section and a surface structure may fill the range of 0.5:99.5-40:60. In this case, while being able to secure mechanical film reinforcement, without being dependent only on an organic binder by setting the surface ratio of CNT and a particle-like impurity as the range of 0.5:99.5-40:60, and embedding the clearance between CNT(s), the flat configuration which does not hold air bubbles in the film is acquired simple.

[0039] Here, by using the CNT film manufactured by the manufacture approach of said CNT film, it is strong, and since a uniform insulating layer can be formed, the adhesion force of the CNT film and a substrate can obtain the field emission mold cold cathode which has a stable and long lasting emission property. In that case, the electron emission side where the CNT film contains CNT and a particle-like impurity can be constituted, and in this electron emission side, the particle-like impurity of the particle size exceeding 500nm can be constituted so that it may not be contained. Moreover, by using a particle-like impurity with a particle size of 500nm or less for an electron emission side, a flat front face is obtained and the field emission mold cold cathode which does the good emission effectiveness so can be obtained.

[0040] Moreover, the field emission mold cold cathode which can be used suitable for a field emission mold image display device (flat-surface image display device) can be obtained by forming the CNT film which made the mixed ratio of the top-plate deposit to a side plate deposit 50% or less. A uniform display can do the field emission mold image display device using such electron emission mold cold cathode in high definition, and the yield also becomes good.

[0041]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, with reference to a drawing, this invention is further explained to a detail based on the example of 1 operation gestalt of this invention. Drawing 1 R> 1 is the perspective view showing flat-surface image display devices, such as FED which applied to the emitter the CNT film manufactured by the manufacture approach concerning the example of the 1st operation gestalt of this invention.

[0042] The flat-surface image display device has two or more band-like conductive layers 11 which extend in parallel with mutual in the longitudinal direction of drawing 1 on the glass substrate 10. On each conductive layer 11, the CNT film 12 of the same width of face accumulates, respectively, and cathode (emitter) Rhine 15 is formed. Moreover, SOG (SpinOn Glass) or polyimide, acrylic resin, etc. are dropped and applied (spin coat), and gate dielectric film 13 is formed so that the whole surface of the glass substrate 10 containing the CNT film 12 may be covered.

[0043] the direction in which the cathode line 15 and the band-like gate electrode 16 cross at right angles on gate dielectric film 13 -- and it extends in parallel with mutual and the gate line is made. The gate opening 17 of the diameter of predetermined which constitutes the electron emission section is formed in a part for the intersection of the cathode line 15 and a gate line, and the CNT film 12 exposed to this gate opening 17 constitutes an emitter.

[0044] The anode panel (refer to drawing 16) by which the fluorescent substance of RGB (red, green, blue) was applied opens a glass substrate 10 and predetermined spacing, counters the upper part of the above-mentioned glass substrate 10 in which the electron emission section was formed, and is arranged in it. The flat-surface image display device which performs a display action is constituted by this impressing an electrical potential difference to the cathode line 15 and a gate line alternatively. Moreover, the space between a glass substrate 10 and an anode panel is held at a vacuum.

[0045] Drawing 2 is the perspective view showing the manufacture process of FED made into the cross section in part, and (a) - (d) shows each process gradually. Drawing 3 is a flow chart which shows the process corresponding to each process of drawing 2 .

[0046] First, at step S1, the CNT film 12 is deposited through a conductive layer 11 on a glass substrate 10 (.). (drawing 2 R> 2 (a)) Subsequently, at step S2, after carrying out the spin coat of the insulator layer formation liquid on the CNT film 12, a baked bundle is performed and gate dielectric film 13 is formed (drawing 2 (b)).

[0047] Then, the gate opening (emitter hole) 17 is formed at step S3 by patterning which carries out eye doubling exposure and development (drawing 2 (c)). Furthermore, by step S4, metal wiring is given on the gate dielectric film 13 with which the gate opening 17 was formed, and it forms in the gate electrode 16 (drawing 2 (d)). Thereby, the field emission mold cold cathode (cathode panel) of FED using the CNT film is completed.

[0048] By the way, when the CNT film 12 serves as concave convex in drawing 2 (a) or many clearances between CNT(s) exist, the following problems may occur at the spin coat process shown in drawing 2 (b). That is, if the front face of gate dielectric film 13 is formed in concave convex, the insulator layer liquid ingredient by which spin coating is carried out cannot be prolonged in homogeneity, but the thickness of the gate dielectric film 13 at the time of completion will become an ununiformity. Moreover, surface irregularity and the clearance between CNT(s) will be covered with air bubbles 36, it will be spread in an insulator layer liquid ingredient, and the gate dielectric film 13 containing air bubbles 36 will be formed. In this case, a good insulating property will be spoiled and a mechanical strength will also fall.

[0049] Moreover, although reinforcement of the CNT film 12 cannot fully be secured if an organic binder is not contained in case the CNT film 12 is formed on a conductive layer 11, there is a possibility that the degree of vacuum in FED after completion may be spoiled in that case by the gas emitted from an organic binder. Furthermore, since the organic binder component which sinks into the CNT film is burned down and it does not remain as a membrane component with baking in case the CNT film is fixed on a glass substrate by giving baking, CNT film 12 front face irregularity-izes by the volume decrease by this, or the problem of a clearance occurring between CNT(s) occurs, and formation of the flatness-like CNT film becomes difficult.

[0050] The cross-section structure of FED is shown more in a detail at drawing 4 . FED has a

conductive layer 11 (cathode electrode) and the CNT film 12 as a source of electron emission on a glass substrate 10 at this order. The gate electrode 16 is formed in the CNT film 12 upper part through gate dielectric film 13 with a thickness of about 20 micrometers. The gate opening 17 penetrated in the shape of a cylinder is formed in the gate electrode 16 and gate dielectric film 13 at the predetermined etching process, CNT12a which carried out erection orientation exists in CNT film 12 front face in gate opening 17 base, and an electron is emitted to it from this CNT12a. Here, "erection orientation" shows the condition that orientation of the part for the point of CNT12a in the CNT film 12 was carried out at the include angle of 50 or less degrees to the normal in a glass substrate 10.

[0051] Here, when the large drop impurity 14 mixed in the generate time of CNT is in the CNT film 12, the following problems arise. In having the particle size to which this large drop impurity 14 exceeds several micrometers, it causes the shape-ization of tooothing of CNT film 12 front face. When the shape of this tooothing appears in the gate opening 17, potential distribution of CNT film 12 front face will be distorted.

[0052] For example, when the electrical potential difference of 1kV is impressed to the anode electrode (refer to drawing 16) prepared on 0 V and the gate electrodes 16 at the emitter (12) which contains 30V and a conductive layer 11 in the gate electrode 16, respectively, the equipotential surface 18 occurs that it seems that it is shown in drawing 4 . In this case, on CNT film 12 front face on which the large drop impurity 14 exists in a front face, the equipotential surface 18 is distorted greatly.

[0053] In the left end side in the gate opening 17 in drawing 4 , since the large drop impurity 14 exists, gate dielectric film 13 becomes thin, or the phenomenon which electric field concentrate unusually with the protrusion configuration of the large drop impurity 14 will generate only the part, and the dielectric strength between the gate electrode 16 and a conductive layer 11 will fall. Moreover, with structure by which the gate electrode 16 was lifted under the effect of the large drop impurity 14, the distance of the gate electrode 16 and CNT12a of erection orientation separates beyond the need, electron emission becomes difficult, and the problem that the electronic locus 19 is distorted arises. Although carrying out electron emission to homogeneity from each electron emission structure is expected in FED, homogeneity will be lost when the large drop impurity 14 exists.

[0054] Next, the arc discharge equipment for generating CNT of the CNT film concerning this example of an operation gestalt which cancels the above-mentioned trouble is explained. Drawing 5 is the sectional view showing this arc discharge equipment.

[0055] Arc discharge equipment 20 is equipped with the wrap box 22 for the outside of the vacuum chamber 21 which accomplishes the shielding plate by which water cooling is carried out, and the vacuum chamber 21. The vacuum chamber 21 consists of rectangle-like top-plate 21a and bottom plate 21c which counter mutually, and four side plate 21b to which a vertical edge is joined each side of top-plate 21a and bottom plate 21c, respectively in the shape of an abbreviation cube. In addition, the vacuum chamber 21 may be constituted not only the shape of an abbreviation cube but in the shape of a cylindrical shape.

[0056] Fitting of the discharge electrodes 30a and 30b which clamped each back end section of carbon rods 29a and 29b which made the point project to a way is carried out to 21d of holes which penetrate a part of side plate 21b of the vacuum chamber 21, and the hole 26 formed in the side face of the box 22 corresponding to 21d of each hole among the vacuum chambers 21. The predetermined catalyst metal contains carbon rods 29a and 29b, and after each point opened a predetermined distance and has countered, they are held. The sealing member 27 is inserted in between discharge electrodes 30a and 30b and hole 27 inner skin, and, thereby, the method of the inside of a box 22 is intercepted with atmospheric air. Discharge electrodes 30a and 30b are connected to the arc discharge power source 32 of a square wave method through lead wire 31, respectively.

[0057] Next, the method of generating CNT using arc discharge equipment 20 is explained concretely. Drawing 6 is a flow chart which shows this generating method. First, at step S11, the inside of the vacuum chamber 21 is exhausted, and after holding to the pressure of -1 or less Pa, helium (helium) gas is introduced in the 1x10 vacuum chamber 21, and it holds in pressure of 6.7x105Pa. Furthermore, a square wave is impressed to discharge electrodes 30a and 30b from the

arc discharge power source 32 under this pressure, and arc discharge is generated between each point of carbon rods 29a and 29b. In this case, the convection current by helium gas has arisen within the vacuum chamber 21.

[0058] If each tip of carbon rods 29a and 29b is heated by the elevated temperature by arc discharge, carbon rod 29a and own carbon of 29b and the metal impurity (catalyst metal) which carries out minute amount content at carbon rods 29a and 29b will sublime, and it will ride on the convection current by helium gas, and will soar in the shape of smoke depending on the method of the inside of the vacuum chamber 21. That is, the compound and mixture of CNT, various carbon system particles, and the carbon and the below-mentioned particle-like impurity are generated by sublimation by arc discharge and the sublimated gas molecule colliding, and helium molecule quenching it, and crystallizing. Moreover, the content of a metal impurity is a weight ratio at the time of making carbon into 100%, nickel (nickel) is 5% and an yttrium (Y) is 5%.

[0059] If smoke-like CNT etc. reaches vacuum chamber 21 inside, it will fix to each of top-plate 21a, side plate 21b, and bottom plate 21c in the shape of soot, and will deposit on it. under the present circumstances, it is alike, and in top-plate 21a, side plate 21b, and bottom plate 21c, the class and configuration of a crystal to deposit are alike, respectively, and differ from each other. At step S12, the generation powder (it is hereafter called a top-plate deposit) deposited on top-plate 21a in the vacuum chamber 21 and the generation powder (it is hereafter called a side plate deposit) deposited on side plate 21b are collected. In this case, the generation powder (it is hereafter called a bottom plate deposit) deposited on bottom plate 21c is discarded, without using it, even if it collects.

[0060] For example, if it is made to discharge for 10 minutes by the arc discharge method, a 1 in allg deposit is [a top-plate deposit and a side plate deposit] recoverable. The weight ratio of a top-plate deposit and a side plate deposit is about 30:70 in many cases. At step S13, the mixed powder with which the top-plate deposit and the side plate deposit were mixed by the weight ratio of the 30:70th grade is produced. This mixed processing is mixed by dry type using a mixed mixer. Moreover, if the distance between carbon rod 29a and 29b is adjusted so that a 1g deposit may be obtained in 15 minutes, the weight ratio of a top-plate deposit and a side plate deposit will be made to 40:60.

[0061] Subsequently, step S14 generates mixed liquor by the weight ratio of mixed powder 1:ethanol 200. That is, 200g of ethanol is prepared to 1g of mixed powder, and mixed powder is mixed into this ethanol. In this case, although powder does not dissolve, since it is a very detailed particle, it distributes to homogeneity mostly in ethanol.

[0062] Furthermore, at step S15, the CNT film 12 is formed using the mixed powder produced at step S13. Here, organic binders, such as an acrylic, can be mixed, and film reinforcement can be raised, or an organic binder can raise deposit efficiency with a glass substrate 10. Moreover, even when not using an organic binder at all, it is possible to fix to a substrate by the intermolecular force of CNT and a particle-like impurity. Even when it is not the case where there is an organic binder by increasing surface area by giving irregularity on the surface of a substrate, either, the deposit efficiency can be raised.

[0063] Drawing 7 is drawing showing the typical configuration of the generation powder deposited on each of the top plate in a vacuum chamber, a side plate, and a bottom plate, in (a), (b) shows a side plate deposit and (c) shows a bottom plate deposit for a top-plate deposit, respectively.

[0064] As shown in drawing 7 (a), in a top-plate deposit, particle-like impurity 12c which has the configuration where the carbon network of child association of a tortoise enclosed the surroundings of a metal particle is observed. CNT12a of a monolayer has grown from this particle-like impurity 12c. CNT12a is long and slender like the hair of hair, and it changed it into the bundle condition that two or more were bundled, in many cases, and it may have grown two or more. In a top-plate deposit, particle-like impurity 12e which fixes to CNT12a, and 12d of particle-like impurities in the distant location and CNT12a is also observed. Here, ethanol was added to the top-plate deposit, the drop was carried out to glass, and it observed with the electron microscope. The abundance of CNT12a in that case and a particle-like impurity was about 80:20 in surface ratio.

[0065] As shown in drawing 7 (b), although the side plate deposit was the same as a top-plate deposit almost in contents, at a side plate deposit, there was little abundance of CNT12a as compared with a top-plate deposit, and it was about 0.5% of the whole in surface ratio.

[0066] As shown in drawing 7 (c), in addition to the class of deposit [in / in a bottom plate deposit /

the above-mentioned top-plate deposit and a side plate deposit], the large drop impurity 14 which has the particle size of several micrometers or more was observed.

[0067] Drawing 8 is drawing showing typically the expansion configuration of the CNT film formed with the CNT film formation process in step S15 of drawing 6 , and in (b), when (a) uses it, having mixed 30% of top-plate deposits, and 70% of side plate deposits when a top-plate deposit was used 100%, (c) shows the case where a side plate deposit is used 100%, respectively.

[0068] Here, the following results were obtained when the mixed weight ratio of a top-plate deposit and a side plate deposit and the surface ratio at the time of observing the cross section of a CNT layer with an electron microscope were measured. That is, ** top-plate deposit : When the weight ratio of a side plate deposit is 0:100 and the weight ratio of 0.5:99.5 and a ** top-plate deposit:side plate deposit of the surface ratio of a CNT:particle-like impurity is 10:90, CNT : When the weight ratio of 10:90 and a ** top-plate deposit:side plate deposit of the surface ratio of a particle-like impurity is 30:70, CNT: When the weight ratio of 25:75 and a ** top-plate deposit:side plate deposit of the surface ratio of a particle-like impurity was 50:50, and the weight ratio of 40:60 and a ** top-plate deposit:side plate deposit of the surface ratio of a CNT:particle-like impurity was 100:0, the surface ratio of a CNT:particle-like impurity was 80:20.

[0069] By the way, when CNT in observation [with a particle-like impurity with a diameter of an average of 30nm] under an electron microscope and the surface ratio of a particle-like impurity were 40:60, it turned out that there is a volume ratio about by 2:98. Moreover, in the case of 0.5:99.5, a volume ratio is set to $1 \times 10^{-7} : 1$. When the volume ratio VR of CNT and a particle-like impurity set to $S(\text{CNT}) \text{ nm}^2$ and $S(\text{NP}) \text{ nm}^2$ area of the CNT and the particle-like impurity which were photoed under the electron microscope (visual field $1.2 \times 1.0 \text{ micrometer}^2$), respectively, it turned out that it is proportional to the average diameters $D_n \text{ nm}$ and S of CNT (CNT), and in inverse proportion to the 1.5th power of $S(\text{NP})$. That is, $\text{VR} = \text{multiplier} \times D_n \times S(\text{CNT}) / S(\text{NP})^{1.5}$ (however, a multiplier = 1.02)

It comes out. Therefore, if by calculating using an upper type shows the average size of CNT, it is convertible into a volume ratio.

[0070] As for the CNT film concerning this example of an operation gestalt, it is desirable to set the surface ratio of the CNT and the particle-like impurity in a cross section and a surface structure as the range of 0.5:99.5-40:60. In this case, while being able to secure mechanical film reinforcement, without being dependent only on an organic binder by setting the surface ratio of CNT and a particle-like impurity as the range of 0.5:99.5-40:60, and embedding the clearance between CNT(s), the flat configuration where air bubbles are not held in the film is acquired simple. Moreover, it becomes possible to abolish the complicated CNT purification process that impurities other than a nanotube are removed beyond the need, and degradation of the electron emission characteristic by the diameter increase of a bundle can be mitigated.

[0071] As shown in drawing 8 (a), when a top-plate deposit is used 100%, since there are many rates of CNT relatively, more CNT(s) carry out erection orientation perpendicularly from a conductive layer 11 to a particle-like impurity (CNT12a). Moreover, in the film, CNT12b which changed into the orientation condition of falling sideways, and CNT(s) adhere, and CNT which the diameter of a bundle increased is also observed. Here, "falling sideways" means the condition of having fallen along with the glass substrate 10 (referring to drawing 1). Since it is the easiest to carry out electric-field concentration of the posture of erection orientation and functions good as a source of electron emission when it constitutes an emitter as a source of electron emission which used CNT, it is important how there is much CNT12a of erection orientation. A shows the average thickness of the CNT film 12.

[0072] Although there is little CNT12a of erection orientation a little as compared with drawing 8 (a) when it is used having mixed 30% of top-plate deposits, and 70% of side plate deposits, as shown in drawing 8 (b), most CNT(s) which adhered are not seen. Moreover, the configuration where particle-like impurity 12e and 12d adhered is shown in the surroundings of CNT.

[0073] As shown in drawing 8 (c), when a side plate deposit is used 100%, there is very little CNT12a of erection orientation, and the particle-like impurities 12c, 12d, and 12e are increasing conversely.

[0074] in order not to perform the complicated purification process of CNT in this invention as

compared with the conventional technique -- purification -- in process or bundle-ization of CNT at the time of film formation can be controlled. Moreover, contact during Contiguity CNT can be lessened by controlling positively the amount of mixing of the particle-like impurity mixed in the CNT manufacture process eliminated as a conventionally unnecessary structure by this invention, and bundle-ization can be controlled. That is, degradation of the emission property by the diameter increase of a bundle is mitigable.

[0075] As shown in drawing 8 (a), to CNT, since it is relatively few, CNT(s) tend to adhere [the particle-like impurities 12e and 12d which surround CNT], and, specifically, the diameter of a bundle tends to increase. However, in drawing 8 (b), since the particle-like impurity which surround CNT exists moderately, a particle-like impurity becomes a failure and adjoining CNT cannot contact easily. Therefore, increase of the diameter of a bundle is controlled.

[0076] Furthermore, spacing (consistency) of the CNT point which exists in a CNT film front face is controllable by controlling the mixing ratio of CNT and a particle-like impurity to a desired value. Conventionally, impurities other than a nanotube were eliminated at the purification process used before emitter formation. Although this is effective when realizing high grade-ization of a nanotube, the rate of the nanotube occupied to the unit area of a nanotube film front face increases, and spacing of the adjoining nanotube point becomes dense. Spacing of the contiguity CNT which projects on a CNT film front face through a purification process is set to about 1 micrometer or less. On the other hand, when a particle-like impurity is blended into CNT, at drawing 8 (a), the spacing is set to 2 micrometers and drawing 8 (b) sets it 20 micrometers by 4 micrometers and drawing 8 (c).

[0077] Drawing 9 is drawing showing the condition at the time of measuring the electron emission characteristic at the time of using for an emitter the CNT film obtained by the manufacture approach concerning this invention with a fluorescent screen 33. At the time of this measurement, the distance L2 between the conductive layer 11 (cathode electrode) located in the lower part of the CNT film 12 of thickness L1 and the fluorescent screen 33 which counters was set as 1mm, and the forward electrical potential difference was impressed to the fluorescent screen 33 for the negative electrical potential difference from the power source 37 in the vacuum at the conductive layer 11, respectively. In this case, the electron was emitted like a locus 35 from CNT12a of erection orientation. The current which flows between a fluorescent screen 33 and a conductive layer 11 was measured with the ammeter 36.

[0078] Drawing 10 is the graphical representation showing the correlation of the electric field and current density for which it asked by measurement of drawing 9. The result of a graph was searched for from the distance L2 and electric-field applied voltage between a fluorescent screen 33 and a conductive layer 11. It asked for current density by making area of the CNT film 12 into emitter area by breaking by this area the current acquired with the ammeter 36.

[0079] In drawing 10, Graph C showed the result of having used the CNT film 12 which formed the result of having used the CNT film 12 of 100% of side plate deposits which do not include the result of having used the CNT film 12 which set the mixed weight ratio of a top-plate deposit and a side plate deposit to 30:70, i.e., the CNT film of 30% of top-plate ratios, for Graph A and a top-plate deposit, using Graph B and 100% of top-plate deposits, respectively. As a result of measurement, Graph A emitted the electron by the lowest electric field, and the electron of the highest current density was emitted by the same electric field. The electric fields from which the current density of 2 mA/cm² is obtained about each CNT film 12 of graph A-C were 1.5v [micrometer] /, 2v [micrometer] /, and 2.7v/micrometer, respectively.

[0080] Drawing 11 is a graph which shows the mixed ratio dependency at the time of measuring a top-plate deposit ratio by unit 10%. In a graph, it turns out that 1.5mA /of electron emission of 2 is obtained cm, and 2.7v [/micrometer] electron emission electric field with the highest time of being 100% of top-plate deposit ratios when the time of 30% of top-plate deposit ratios is the lowest are acquired. For example, the current density of 2 mA/cm² is a value from which the brightness of 700 cd/m² is obtained, when the high pressure of 5kV is impressed [33] usingPfluorescent screen 22 fluorescent substance (that is, ZnS:Cu, aluminum). This has slight drive electric field, although a screen bright enough called 700 cd/m² is obtained by FED, or it means a certain thing enough by micrometer in 1.5v /in it.

[0081] As shown in drawing 8 (a), the particle-like impurities 12e and 12d which surround CNT

depend the above-mentioned result which electron emission electric field went up by drawing 11 when the CNT film 12 of 100% of top-plate deposits was used to CNT on that CNT(s) are easy to adhere since it is relatively few, and it is easy to increase the diameter of a bundle, and the distance between CNT(s) projected from the CNT film front face being short. Although a particle-like impurity plays the role which controls increase of the diameter of a bundle by the adhesion during Contiguity CNT, since that operation is small in this case, CNT(s) or CNT bundles adhere locally and it increases the diameter of a bundle as a result. Although electron emission electric field become so low that the diameter of a bundle is so small that electric-field degree of concentration is high, in order to act in the direction which increases the diameter of a bundle, with the compounding ratio of a CNT and a particle-like impurity here, electron emission electric field become high. [0082] Moreover, when the purity of CNT is raised by raising the mixed rate of a top-plate deposit, or refining CNT after manufacture, the consistency of CNT which exists in a CNT film front face increases. Therefore, the distance between CNT(s) projected from the CNT film front face becomes short. For example, spacing of the contiguity CNT projected on the CNT film front face shown in drawing 8 (a) becomes less than [it] by the CNT film refined by about 2 micrometers as point ** was carried out.

[0083] Thus, if the distance during Contiguity CNT becomes short, electric-field concentration will stop being able to happen at a CNT tip or the tip of a bundle easily. Since CNT is the matter in which a metal or the conduction like a semi-conductor is shown, external electric field take electric-field distribution which crawls on the front face, without permeating into CNT. For example, since it is distributed so that electric field may cover a sharp CNT point from a substrate front face when one CNT is isolated and erection orientation is being carried out on the substrate, electric-field concentration of a CNT point becomes large. However, since electric field are covered by each CNT when two or more CNT(s) have arranged densely, the electric-field concentration by the CNT point becomes smaller than the case of one isolated CNT. The depressor effect of such electric-field concentration becomes so large that the distance during Contiguity CNT becomes small.

[0084] this invention persons calculated the distance dependency between the contiguity CNT of field emission electric field, in order to investigate the depressor effect of the above electric-field concentration in a detail further. Specifically the number of CNT(s) was made to increase into fixed area (it is about the distance during Contiguity CNT), the electric-field distribution and electric-field degree of concentration near [at that time] the CNT tip were calculated, and field emission electric field were computed. In addition, the height of arranged CNT set the path of 1 micrometer and CNT (bundle) to 20nm. Consequently, field emission electric field showed the inclination to fall, while making distance during Contiguity CNT small from infinity to 2.4 micrometers. This is because the electron emission point (CNT) increased simply. However, when the distance during Contiguity CNT was set to 2.4 micrometers or less, the electric-field degree of concentration of each CNT decreased conversely, and the inclination which field emission electric field increase was shown. This result means degrading a property conversely, even if it arranges CNT densely too much.

[0085] On the other hand, the factor in which electron emission electric field go up with 30% or less of top-plate deposits in drawing 11 is for CNT which contributes to electron emission to decrease substantially, as suggested also from a count result.

[0086] As mentioned above, the top-plate deposit ratio of conditions for CNT not to adhere [not to receive the depressor effect of electric-field concentration, even if it makes the consistency of CNT increase, and] was 50% or less. The distance between CNT(s) [% / 50] at the time is about 2.5 micrometers, and is a compounding ratio equivalent to the threshold at the time of the depressor effect of the above-mentioned electric-field concentration working.

[0087] However, if a top-plate deposit ratio becomes small too much, while field emission electric field will become large, current stability and homogeneity deteriorate. This is because the electron emission point per unit area decreases and fluctuation of the emission current from each CNT is not equalized statistically, when the number of CNT(s) decreases substantially. It was a time of a top-plate deposit ratio being 10% or more that the emission current can recognize it as stable enough with a naked eye.

[0088] Therefore, from a viewpoint of electron emission, 10% or more of a top-plate deposit ratio is desirable, and is more desirable. [10% or more and 50% or less of] Moreover, when it puts in

another way by the CNT surface ratio occupied to the gross area of CNT and a particle-like impurity, about 10% or more of CNT content is desirable, and is more desirable. [10% or more and 40% or less of]

[0089] As shown in drawing 12 , when the CNT film 12 deposited on the glass substrate 10 was sliced in the configuration whose thickness F is 0.5 micrometers and visual observation was carried out toward a back side from the near side of this drawing, the filling factor of the CNT film 12 was measured by what clearance is seen. When a clearance cannot be seen, in the case of a clearance, it is altogether made into 0% of filling factors 100% of filling factors.

[0090] Drawing 13 is the graphical representation showing the relation between the ratio of a top-plate deposit, and a filling factor. On the occasion of evaluation of the filling factor of the CNT film, 0% of filling factors is not possible in fact. When the CNT film 12 is created only using a side plate deposit so that a graph may show (0% of top-plate deposit ratios), the very high result of 95% of filling factors is obtained. This means that the filling factor increased, when the particle-like impurity near a globular form trespasses upon the clearance between CNT(s) to distribute. On the contrary, when the weight ratio of a top-plate deposit is raised, the abundance of CNT increases, CNT will twine mutually and a clearance will increase. That is, if a filling factor is high, since irregularity will become few good things as CNT film 12, it is suitable in case gate dielectric film 13 and the gate electrode 16 (or grid electrode) are arranged on the CNT film 12. Conversely, when a filling factor is low, it leads also to the cause which air bubbles generate in an insulator layer 13. In the viewpoint that the CNT film 12 with a high filling factor is good, it is so good that the ratio of a side plate deposit is high.

[0091] Although the filling factor was specifically 80% when the mixed ratio of a top-plate deposit was 30%, this is the practically most desirable value. Moreover, when a filling factor is smaller than 70% (i.e., when a top-plate deposit ratio is larger than 50%), in case an insulating layer is formed in the CNT film upper layer, it is easy to generate air bubbles, and irregularity occurs after film formation, or there is fear of generating of abnormality electron emission. Therefore, in case structure is formed on the CNT film and field emission mold cold cathode is formed, it is desirable for the filling factor of a particle-like impurity to control to 70% or more 50% or less, i.e., a top-plate deposit ratio. In this case, it is stable and the effectiveness [insulating layer / excellent in the insulating property] that it can form on the CNT film is acquired. When the optimal conditions (10% or more of top-plate deposit content ratios, 50% or less) for the field emission described previously are taken into consideration, as for the conditions which can hold the good electron emission characteristic and can form field emission mold cold cathode, it turns out that a top-plate deposit ratio is 50% or less 10% or more.

[0092] Next, with reference to drawing 2 and drawing 4 , the example of this example of an operation gestalt is explained. CNT-FED is formed by this example. That is, if the CNT film of this invention is used, the effectiveness that air bubbles cannot go into gate dielectric film 13 easily will be acquired according to that the irregularity of CNT film 12 front face is controlled, and there being few clearances which they are between CNT(s).

[0093] By this example, as shown in drawing 2 , gate dielectric film 13 was set as the thickness of 5 micrometers, and CNT-FED was formed. In order to make gate dielectric film 13 into the thinness of 5 micrometers, the mixed ratio of a top-plate deposit was made 50% or less. This is conditions from which a filling factor becomes 70% or more, as shown previously.

[0094] On the other hand, if a mixing ratio is made 50% or more, surface irregularity and the clearance in the film increase and dielectric strength sufficient in the gate insulating layer which is 5 micrometers cannot be secured. In this case, thickness at least 15 micrometers or more is required to form the insulating layer which has sufficient withstand voltage. On the other hand, if a mixing ratio is made 50% or less, a particle-like impurity will take up the clearance in the film, it will be hard to generate air bubbles, and it will become possible to form a uniform and thin good insulating layer.

[0095] Thin-film-izing of gate dielectric film 13 makes the applied voltage between the gate electrode 16 and emitter 12b (drive electrical potential difference) low-battery-ize. For example, when the thickness of gate dielectric film 13 is reduced 25% from 20 micrometers to 5 micrometers, applied voltage will be good on the electrical potential difference of a 25% decrease. Therefore, the above-mentioned conditions (50% or less of rates [The mixing ratio of a top-plate deposit]) in

which thin-film-izing of an insulating layer is possible are effective also in low-battery actuation. [0096] the applied voltage of $1.5\text{v}/\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} = 7.5\text{V}$ is required of FED which adopted the CNT film of a mixing ratio 30:70, using the gate dielectric film of 5-micrometer thickness so that clearly also from drawing 1111 -- receiving -- the mixing ratio of 0:100 -- the applied voltage of $2.0\text{v}/\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} = 10\text{V}$ is required of FED which adopted the rate. Furthermore, although not illustrated to drawing 11, when refined CNT is used (on the right of 100% of ratios of drawing 11), electron emission electric field are $2.8\text{v}/\mu\text{m}$, and the applied voltage at that time is set to $2.8\text{v}/\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} = 14\text{V}$. Therefore, when insulating layer membrane thickness is 5 micrometers, it becomes possible to make a component drive with the low applied voltage not more than 10V by micrometer in 2v /or less of electron emission electric field.

[0097] However, like CNT after purification, if electron emission electric field become larger 2v /than micrometer, it becomes impossible to become larger applied voltage than 10V, and to use the drive driver for low-price liquid crystal, and it will be necessary to develop a new drive driver. Thereby, a driver price becomes high and the price as a module of the display containing a driver becomes high. Therefore, electron emission electric field have desirable micrometer in 2v /or less. Moreover, since it is easy to produce the insulation deterioration in an insulator layer while driving in this case for a long time, 5 micrometers or more of thickness are desirable, although the drive not more than 10V is attained by using gate dielectric film thinner than 5 micrometers also by 2v /micrometer] or more field emission electric field.

[0098] From the above result, 0% or more and 50% or less of top-plate deposit ratio within the limits of the presentation of the CNT film optimal as FED is desirable. Moreover, when taking problems, such as adhesion of CNT(s), into consideration, 10% or more and 50% or less of top-plate deposit ratio within the limits is desirable. When these conditions are put in another way by the CNT surface ratio occupied to the gross area of CNT and a particle-like impurity, 0.5% or more and 40% or less of CNT content is desirable, and is more desirable. [10% or more and 40% or less of]

[0099] Next, the example of the 2nd operation gestalt concerning this invention is explained.

Drawing 14 is the sectional view showing the membrane formation process in this example of an operation gestalt. In this example of an operation gestalt, the CNT film 12 is divided into the three-stage of 1st layer 12A, 2nd layer 12B, and 3rd layer 12C in the thickness direction.

[0100] In order that the CNT film 12 may contain CNT12a and a particle-like impurity and may raise increase of the mechanical strength, and an adhesion property with a glass substrate 10, organic cementitious materials, such as an acrylic, and a nitrocellulose, polyimide resin, can be infiltrated. Here, the reason using an organic binder is because patterning of the CNT film becomes easy so that it may mention later with the ability to calcinate in a low-temperature process (300 or less degrees). In view of this point, that presentation ratio is adjusted every three parts of the CNT film 12 in this example of an operation gestalt.

[0101] The ratio into which CNT12a of erection orientation increases was adopted as 1st layer 12A which constitutes an electron emission side. In 2nd layer 12B, the particle-like impurity adopted many presentation ratios to which the filling factor of the CNT film 12 becomes high. In 3rd layer 12C, many adhesion properties to a glass substrate 10 were more excellent, and the acrylic adopted the presentation ratio whose filling factor of the CNT film 12 improves more.

[0102] concrete -- the shape of a CNT:particle -- the presentation ratio of an impurity:acrylic -- at 1st layer 12A, in 2nd layer 12B, it can be set as the ratio of 5:80:15, and can be set as the ratio of 20:80:0 by 3rd layer 12C at the ratio of 1:29:70, respectively.

[0103] moreover, in case it produces applying the CNT film 12 by the spray In initial spreading which prepares three kinds of spreading solutions and is equivalent to 3rd layer 12C The ingredient of the 3rd ratio pattern of 1:29:70 is applied to 0.2-micrometer thickness, the ingredient of the 2nd ratio pattern of 5:80:15 is applied by 1-micrometer thickness after the desiccation, and the ingredient of the 1st ratio pattern of 20:80:0 is applied to the thickness of 0.5 micrometers as it is, without drying this.

[0104] In addition, it is for mitigating the increment in the work function by adhesion of the binder component to horizontal ** and the CNT front face of the erection orientation CNT on the front face of the film by the surface tension of a binder that the upper layer is decreasing the amount of mixing of a binder. Thus, the content of CNT is as high as the upper layer, and the CNT film with the strong

fixing force can be formed, without degrading the electron emission characteristic because a lower layer designs the content of ingredients other than CNT highly.

[0105] Moreover, in order to carry out the spray coating cloth of each ingredient of the above-mentioned presentation ratio good, ethanol is added, but since ethanol evaporates immediately after spreading, it does not take into consideration as a presentation ratio. In this example of an operation gestalt, an acrylic component is also made to remain as it is as a membranous structure, and forms the FED panel.

[0106] Next, the example of the 3rd operation gestalt concerning this invention is explained.

Drawing 15 is the sectional view showing the condition of carrying out patterning of the CNT film. In this example of an operation gestalt, the front face of the part in the CNT film 12 which should be made to remain is covered with the mask material 35, and the part 36 which should be removed is removed by making it dissolve with an acetone etc. In that case, an acrylic is dissolved although CNT and a particle-like impurity do not dissolve with an acetone.

[0107] Therefore, patterning of the CNT film can be performed by using the above-mentioned approach. In this case, patterning can be carried out by making the die length of Content CNT shorter than the clearance distance removed by patterning, without causing the fault that CNT which remained is constructing a bridge and cannot dissociate.

[0108] When CNT is longer than clearance distance, CNT which is in the bridge formation condition temporarily can be removed by grinding the clearance part mechanically so that CNT may not be constructing a bridge. In this case, since the binder supporting CNT dissolved with the acetone and reinforcement has fallen, bridge formation CNT is removed simply. There is also a method of energizing between contiguity patterns and making the root of bridge formation CNT melt after patterning as an approach of removing bridge formation CNT.

[0109] If there is no bridge formation CNT, in the scene where between contiguity patterns is an insulation, the current by having carried out electrical-potential-difference impression will flow through bridge formation CNT between contiguity patterns. It discovered that the root which is the boundary part of bridge formation CNT and the CNT film could generate heat and melt into a thin CNT part because a current flows. Thus, when bridge formation CNT remains between contiguity wiring originally insulated, the approach of energization removal can be applied.

[0110] The CNT:particle-like impurity explained by drawing 14 : If it is set as the presentation ratio of an acrylic, 70% and the acrylic into which it sank by a unit of 15% will dissolve in 2nd layer 12B and 3rd layer 12C, respectively. That is, etching removal of the whole can be carried out from the inferior-surface-of-tongue part of the CNT film 12 with an acetone. Thus, if it is set as the above-mentioned presentation ratio, since it will be prepared by the ratio suitable for patterning, patterning of the CNT film becomes possible about patterning also by the dry etching using not the above-mentioned wet etching but the plasma method (oxygen plasma treatment), the milling method, etc.

[0111] For example, if the plasma method is used, by covering a residual part by mask material and exposing into the plasma like the case of drawing 15 , the above-mentioned acrylic is made burned down and patterning can be carried out. Since CNT12a and a particle-like impurity are burned down together with organic binders, such as an acrylic, in the oxygen plasma, the component after removal does not carry out the reattachment of them to a glass substrate 10.

[0112] In this case, a larger (quick) thing at least than that of CNT has the desirable etching rate of a cementitious material (another cementitious material). For example, when the binder which uses inorganic materials, such as SOG and water glass, as a principal component is used, since they are hardly etched to the oxygen plasma, it becomes difficult to perform patterning. Moreover, since etching of only CNT advances preferentially when the etching rate of a cementitious material is smaller than that of CNT, before CNT12A under the mask material 35 and its lower layer CNT form the etching field 36, it will be burned down by the oxygen plasma. Therefore, even if it impresses electric field on the CNT film by which patterning was carried out, sufficient emission current cannot be acquired.

[0113] However, since a binder is preferentially etched when larger (quick) at least than that of CNT, the etching rate of a cementitious material depends only on the etching rate of CNT for the time amount which forms the etching field 36. Therefore, etching time can be suppressed to the minimum and etching of the CNT layer under the mask material 35 can be mitigated. Moreover, by using the

binder of an organic system for a binder also in the milling method, the etching rate of a cementitious material becomes larger than that of CNT, and the above-mentioned effectiveness is acquired. Such operation effectiveness can be similarly acquired, when the particle-like impurity which is a larger ingredient than the etching rate of CNT is used as a cementitious material.

[0114] As mentioned above, the manufacture approach concerning this example of an operation gestalt constitutes the cementitious material and/or another cementitious material which consist of a particle-like impurity from a larger ingredient than the etching rate of CNT12a, and carries out patterning of the CNT film 12. That is, by this manufacture approach, since a cementitious material and/or another cementitious material can be vanished to the etching gas used by the plasma method or the milling method using the cementitious material which has a bigger etching rate at least than the etching rate of CNT12a earlier than CNT12a, coincidence, or CNT12a, the removal process of the CNT film 12 becomes very simple, and patterning of the CNT film 12 can be performed, without degrading the electron emission characteristic. Furthermore, in case CNT12a of a desired field is made to remain and CNT film 12 other than this field is removed, after a process can make the CNT film 12 fix strongly to a glass substrate 10 by making cementitious materials (another cementitious material), such as a particle-like impurity (cementitious material) in the field made to remain, and/or an acrylic, remain.

[0115] By the way, in the CNT film 12, metallic impurity, such as nickel which the carbon rod was made to contain, exists in a CNT generate time. Since this metallic impurity oxidizes and remains into the above-mentioned removal part 36 as an insulating material, it is that it is insulated electrically and does not have a function top problem. What is necessary is just to carry out wet etching using an acidic solution, in case this metallic impurity is removed. In that case, since the carbon which enclosed the metal impurity is already burned down, it can etch easily.

[0116] Moreover, a particle-like impurity can also be added later. For example, the CNT film equipped with the same function as the CNT film 12 containing the particle-like impurity in each above-mentioned example of an operation gestalt also by adding the impurity which changes from carbon 500nm or less to CNT which removed and refined the particle-like impurity after manufacturing CNT, a metal particle and a non-subtlety particle, and an organic particle can be formed. In this case, the particle to which particle size was equal from the particle-like impurity generated by coincidence at the time of CNT manufacture can be made to mix, and the controllability of a compounding ratio also becomes good. In addition, problems, such as adhesion of CNT, are avoidable because refined CNT adds and fully distributes a particle under the effect of adhesion etc., although it is unsuitable from a viewpoint of electron emission.

[0117] As mentioned above, according to each above-mentioned example of an operation gestalt, when the CNT film 12 contains the particle-like impurities 12c-12e with CNT12a, the CNT film 12 can be formed precisely, without being dependent on a binder component. When the CNT film 12 becomes precise, the phenomenon in which air bubbles invade into the method of the inside of gate dielectric film 13 in the membrane formation process to the CNT film 12 top is avoidable. Thus, when the formed CNT film 12 is used for FED and a clearance is in the CNT film 12 in that case although FED is made to operate in a vacuum, great time amount will be taken to exhaust the air which had trespassed upon the clearance. However, by the CNT film 12 by this invention, since it is precise and there are very few clearances, it can be made a vacua in a short time.

[0118] Moreover, sufficient film reinforcement can be secured by filling up the CNT film 12 with a particle-like impurity precisely, without being dependent on an organic binder. Furthermore, since an organic binder component can be decreased, there is no possibility that a degree of vacuum may be spoiled by the emission gas from an organic binder. Moreover, since it is made to remain as a membrane component, without making the binder components (acrylic etc.) which sink into the CNT film 12 burned down, a film front face irregularity-izes by the volume decrease at the time of a binder component being burned down, or the problem that a clearance occurs can be avoided. The CNT film 12 which has a flat front face by this can form easily.

[0119] As mentioned above, although this invention explained based on the suitable example of an operation gestalt, the field-emission mold cold cathode and the image display device which used the CNT film for the CNT film and its manufacture approach list of this invention are not limited only to the configuration of the above-mentioned example of an operation gestalt, and the field-emission

mold cold cathode and the image display device which used the CNT film for the CNT film which performed various corrections and modification from the configuration of the above-mentioned example of an operation gestalt, and its manufacture approach list are also contained in the range of this invention.

[0120]

[Effect of the Invention] Mechanical film reinforcement can be secure without be dependent only on an organic binder according to this invention , as explain above , a flat configuration be acquire simple , it can make it possible to abolish the complicated CNT purification process that air bubbles be hold in the film and impurities other than a nanotube be remove beyond the need , and the CNT film which can mitigate degradation of the electron emission characteristic by the diameter increase of a bundle can be obtain . Moreover, the manufacture approach of the CNT film of having the good electron emission characteristic can be acquired. Furthermore, the field emission mold image display device using the field emission mold cold cathode which has the good electron emission characteristic using such CNT film, and this field emission mold cold cathode can be obtained. Moreover, an organic binder component can be decreased by including said particle-like impurity as a filler of the CNT film, and the effectiveness which can control the gas evolution from the CNT film to the temperature rise and ion irradiation of the CNT film which are produced by this when carrying out field electron emission from the CNT film can be acquired. It sets to a field-electron-emission mold image display device, and it is ionized and accelerated and the residual gas in a vacuum housing and a fluorescent substance are irradiated by the CNT film front face. In this case, the problem of a gas evolution is mitigated by many CNT(s) which especially a CNT film front face cannot decompose easily due to ion irradiation being included. By multilayer structure, in a lower layer, when the content of an organic binder is high, the effectiveness that the high surface layer of ionicity-proof protects the lower layer front face containing many organic binders by the particle-like impurity with ionicity-proof higher than an organic binder being filled up with near a front face is also acquired rather than the upper layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the perspective view showing flat-surface image display devices, such as FED which applied to the emitter the CNT film manufactured by the manufacture approach concerning the example of the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is the perspective view showing the manufacture process of FED in the example of the 1st operation gestalt which carried out the cross section the part, and (a) - (d) shows each process gradually.

[Drawing 3] It is the flow chart which shows the process corresponding to each process of drawing 2.

[Drawing 4] It is drawing showing the cross-section structure of FED in a detail more.

[Drawing 5] It is the sectional view showing arc discharge equipment.

[Drawing 6] It is the flow chart which shows the generating method by arc discharge.

[Drawing 7] It is drawing showing the typical configuration of the generation powder deposited in a vacuum chamber, and in (a), (b) shows a side plate deposit and (c) shows a bottom plate deposit for a top-plate deposit, respectively.

[Drawing 8] It is drawing showing the expansion configuration of the CNT film formed with the CNT film formation process of drawing 6, and in (b), when (a) uses it, having mixed 30% of top-plate deposits, and 70% of side plate deposits when a top-plate deposit was used 100%, (c) shows the case where a side plate deposit is used 100%, respectively.

[Drawing 9] It is drawing showing the condition at the time of measuring the electron emission characteristic at the time of using the CNT film by this invention for an emitter with a fluorescent screen.

[Drawing 10] It is the graphical representation showing the correlation of the electric field and current density for which it asked by measurement of drawing 9.

[Drawing 11] It is the graph which shows the mixed ratio dependency at the time of measuring a top-plate deposit ratio.

[Drawing 12] It is the perspective view showing the condition of having sliced the CNT film deposited on the glass substrate.

[Drawing 13] It is the graphical representation showing the relation between the ratio of a top-plate deposit, and a filling factor.

[Drawing 14] It is the sectional view showing the membrane formation process in the example of the 2nd operation gestalt of this invention.

[Drawing 15] It is the sectional view showing the condition of carrying out patterning of the CNT film concerning the example of the 3rd operation gestalt of this invention.

[Drawing 16] It is drawing showing an example of the conventional triode structure typically.

[Description of Notations]

10: Glass substrate

11: Conductive layer

12: CNT film

12a: CNT

12c-12e: Particle-like impurity

12A: The 1st layer

12B: The 2nd layer
12C: The 3rd layer
13: Gate dielectric film
14: Large drop impurity
15: Cathode line
16: Gate electrode
17: Gate opening
20: Arc discharge equipment
21: Vacuum chamber
21a: Top plate
21b: Side plate
21c: Bottom plate
22: Box
29a, 29b: Carbon rod
30a, 30b: Discharge electrode
33: Fluorescent screen

[Translation done.]

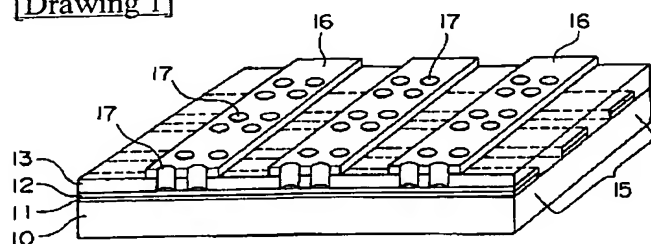
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

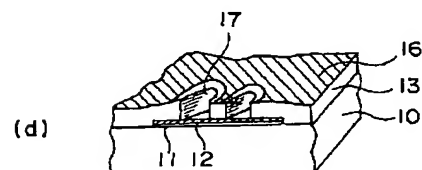
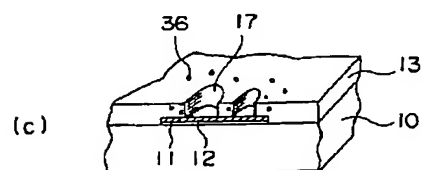
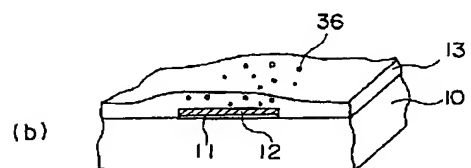
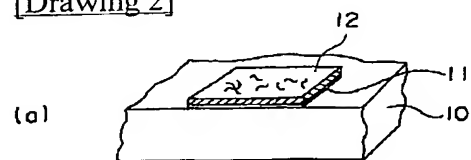
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

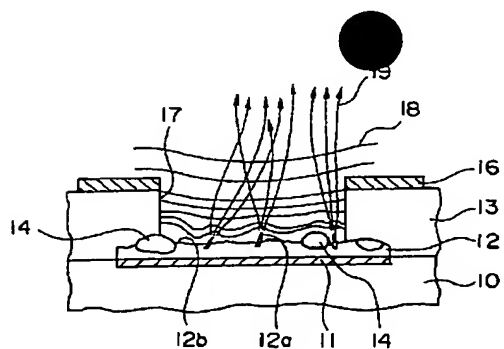
[Drawing 1]



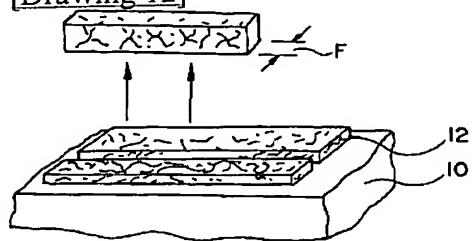
[Drawing 2]



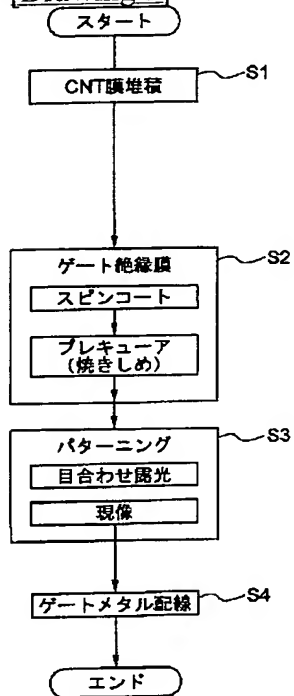
[Drawing 4]



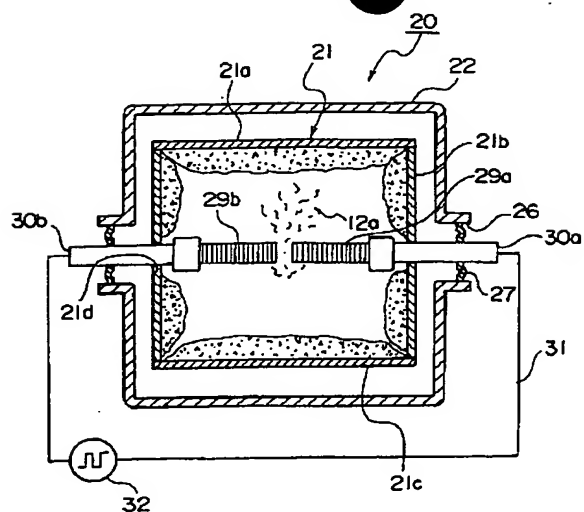
[Drawing 12]



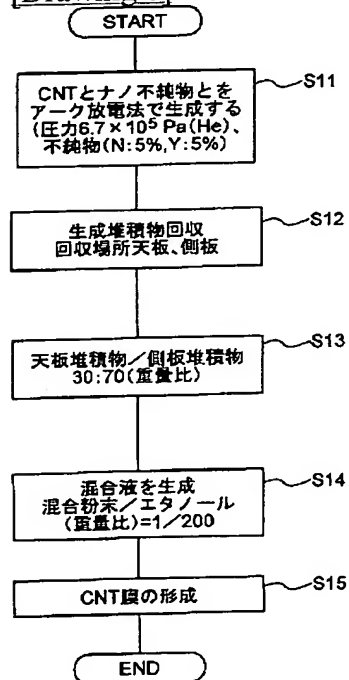
[Drawing 3]



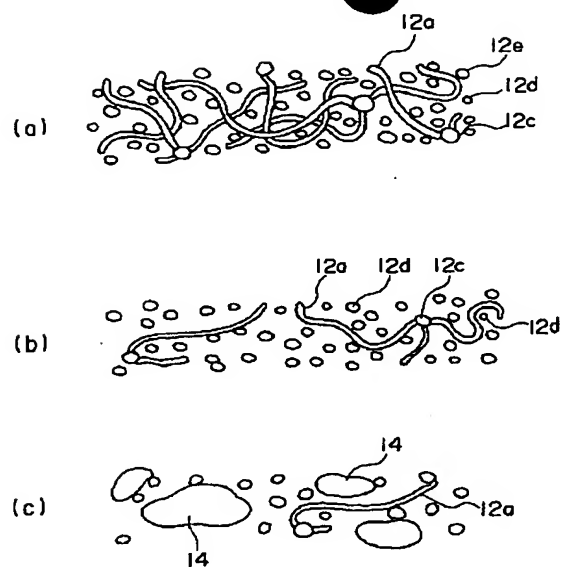
[Drawing 5]



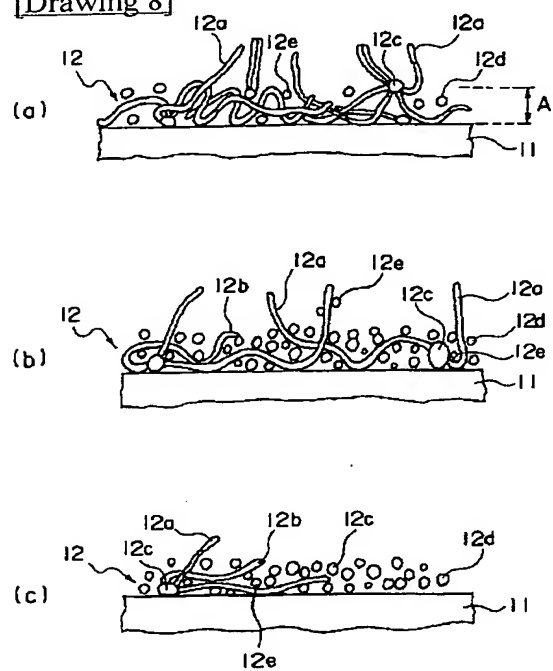
[Drawing 6]



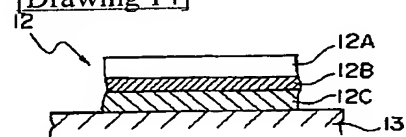
[Drawing 7]



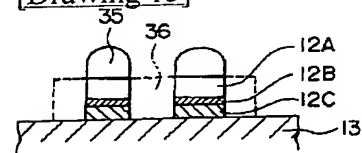
[Drawing 8]



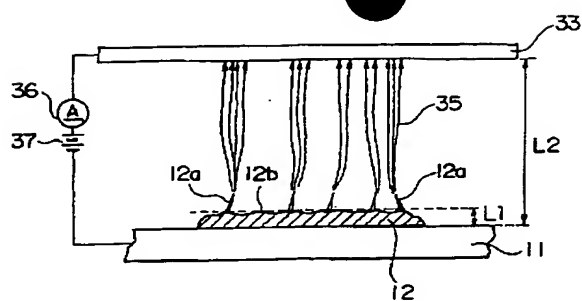
[Drawing 14]



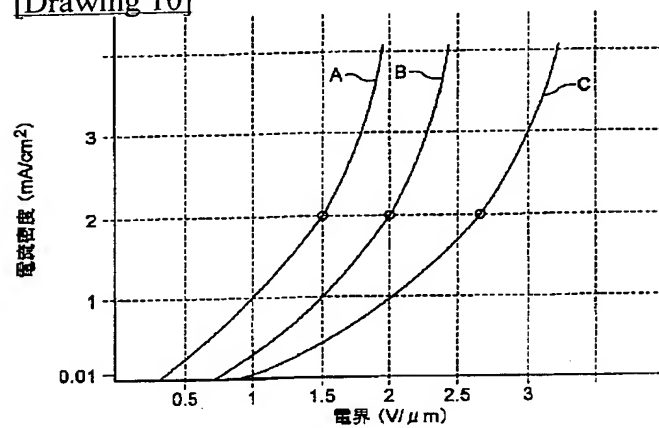
[Drawing 15]



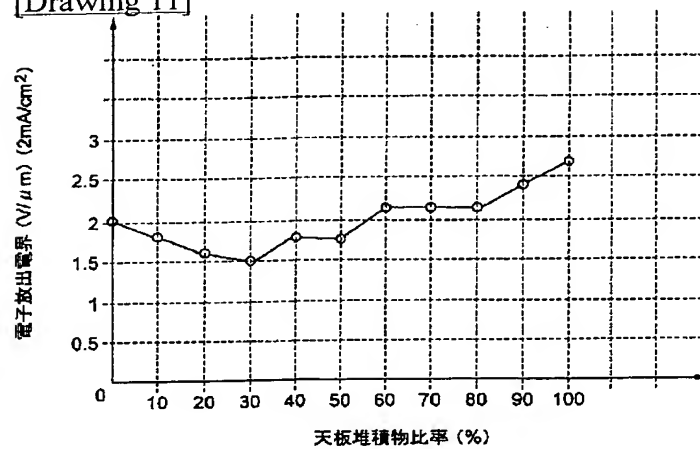
[Drawing 9]



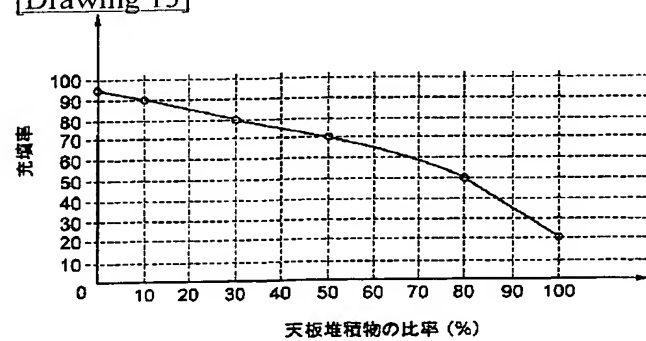
[Drawing 10]



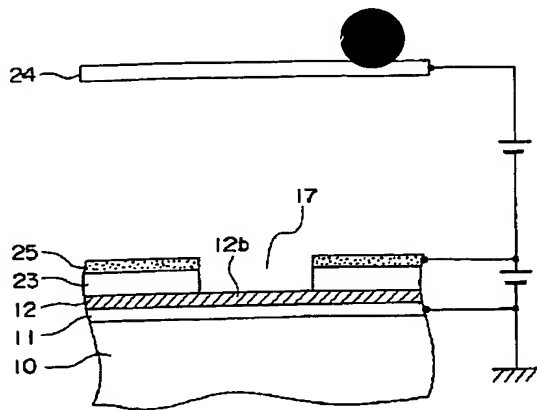
[Drawing 11]



[Drawing 13]



[Drawing 16]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-190247

(P2002-190247A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 J 1/304		C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	H 0 1 J 9/02	B 5 C 0 3 1
H 0 1 J 9/02		29/04	5 C 0 3 6
29/04		31/12	C
31/12		1/30	F

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-386669 (P2000-386669)

(22) 出願日 平成12年12月20日 (2000. 12. 20)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 小沼 和夫

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 伊藤 文則

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100096231

弁理士 稲垣 清

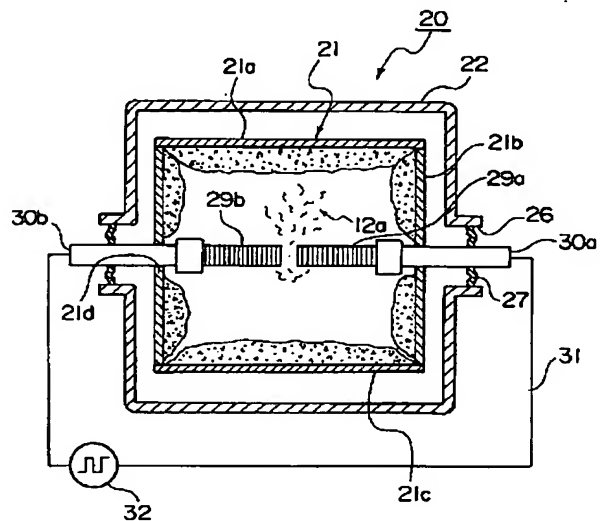
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CNT膜及びその製造方法並びにCNT膜を用いた電界放出型冷陰極及び画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度が確保でき、平坦形状が簡単に得られ膜内に気泡を抱え込むことがなく、また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去するような複雑なCNT精製工程を無くすことを可能とし、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減できるCNT膜を提供する。

【解決手段】 本発明のカーボンナノチューブ (CNT) 及び粒子状不純物を含むCNT膜12は、断面及び表面構造におけるCNT12aと粒子状不純物との面積比が0.5:99.5~40:60の範囲に設定されている。このようなCNT膜12において、粒子状不純物を、CNT12aを製造する際にCNT12aと共に得られる不純物で構成することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンナノチューブ（CNT）及び粒子状不純物を含む CNT 膜であって、断面及び表面構造における CNT と粒子状不純物との面積比が 0.5 : 99.5 ~ 40 : 60 の範囲に設定されていることを特徴とする CNT 膜。

【請求項 2】 前記粒子状不純物が、前記 CNT を製造する際に該 CNT と共に得られる不純物から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の CNT 膜。

【請求項 3】 前記粒子状不純物が、CNT 相互間の隙間を埋め込むバインダ材として機能し、該バインダ材とは別のバインダ材が更に添加されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の CNT 膜。

【請求項 4】 前記別のバインダ材が有機物から成ることを特徴とする請求項 3 に記載の CNT 膜。

【請求項 5】 前記有機物が、アクリル、ニトロセルロース、及びポリイミド樹脂の内の少なくとも 1 つを含む材料で構成されることを特徴とする請求項 4 に記載の CNT 膜。

【請求項 6】 CNT と前記粒子状不純物とが前記 CNT 膜中に占める充填率が 70 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 に記載の CNT 膜。

【請求項 7】 前記 CNT 膜が、順次に積層された 2 層以上の積層膜で構成され、該積層膜の各層における CNT、粒子状不純物及び別のバインダ材の含有比率が夫々別個に設定されていることを特徴とする請求項 3 ~ 6 の内の何れか 1 項に記載の CNT 膜。

【請求項 8】 前記 CNT、粒子状不純物及び別のバインダ材の内で、上層ほど CNT の含有比率が高く、下層ほど前記粒子状不純物及び別のバインダ材の含有比率が高いことを特徴とする請求項 7 に記載の CNT 膜の製造方法。

【請求項 9】 最上層における CNT の含有比率が 80 ~ 90 %、最上層以下の層における CNT 以外の含有比率が 70 ~ 80 %、最下層における前記別のバインダ材の含有比率が 60 ~ 70 % であることを特徴とする請求項 8 に記載の CNT 膜。

【請求項 10】 請求項 1 ~ 9 の内の何れか 1 項に記載の CNT 膜を用いたことを特徴とする電界放射型冷陰極。

【請求項 11】 請求項 1 ~ 10 の内の何れか 1 項に記載の CNT 膜を製造する製造方法であって、前記粒子状不純物から成るバインダ材及び／又は前記別のバインダ材を CNT のエッチングレートよりも速い材料で構成して、前記 CNT 膜をパターニングすることを特徴とする CNT 膜の製造方法。

【請求項 12】 前記 CNT 膜のパターニング工程において残存させた CNT 膜領域では、CNT と共に前記バインダ材及び／又は別のバインダ材も残存させることを特徴とする請求項 11 に記載の CNT 膜の製造方法。

【請求項 13】 相互に同じ工程で同時に得られた CNT 及び粒子状不純物を用いることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の CNT 膜の製造方法。

【請求項 14】 相互に異なる工程で得られた CNT 及び粒子状不純物を用いることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の CNT 膜の製造方法。

【請求項 15】 チャンバ内で相互に対向する一対の炭素棒を用いてアーク放電を行い、前記チャンバ内の天板、側板及び底板の夫々に CNT 及び粒子状不純物を堆積させ、該堆積物を用いて CNT 膜を製造する製造方法であって、

前記チャンバ内の天板及び側板に夫々堆積した天板堆積物及び側板堆積物を回収し、回収した前記天板堆積物及び側板堆積物の双方を所定の重量比率で混合して混合材料を生成し、該混合材料における前記粒子状不純物を該混合材料中の CNT 相互間の隙間を埋める材料として用いたことを特徴とする CNT 膜の製造方法。

【請求項 16】 前記側板堆積物と前記天板堆積物とを用いて、断面及び表面構造における CNT と粒子状不純物との面積比が 0.5 : 99.5 ~ 40 : 60 の範囲を満たすように CNT と粒子状不純物との含有量を調整することを特徴とする請求項 15 に記載の CNT 膜の製造方法。

【請求項 17】 請求項 11 ~ 16 の内の何れか 1 項に記載の CNT 膜の製造方法によって製造された CNT 膜を用いたことを特徴とする電界放射型冷陰極。

【請求項 18】 前記 CNT 膜が前記 CNT 及び粒子状不純物を含有する電子放出面を構成し、該電子放出面には 500 nm を超える粒径の粒子状不純物は含まれないことを特徴とする請求項 17 に記載の電子放出型冷陰極。

【請求項 19】 請求項 18 に記載の電子放出型冷陰極を用いたことを特徴とする電界放出型画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばフィールド・エミッション・ディスプレイ（以下、FED と呼ぶ）等における電界放出型冷陰極に使用されるカーボンナノチューブ（以下、CNT と呼ぶ）膜の製造方法に関し、特に、良好なエミッション特性を発揮できる電界放出型冷陰極を実現する CNT 膜及びその製造・加工方法、並びに、このような CNT 膜を用いた電界放出型冷陰極及び電界放出型画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、新しい炭素材料であるカーボンナノチューブが、特に電界放出型冷陰極等のエミッタ材料としての応用において期待されている。CNT は、炭素原子が規則的に配列されたグラフェンシートをチューブ状に丸めた中空の円筒形状を有し、外径がナノメートル（nm）オーダーで、長さが 0.5 ~ 数 10 μm という

極めてアスペクト比が高い微小な物質である。このような形状のCNTでは、先端部分に電界集中が起こり易く、高い放出電流密度が期待できる。また、CNTは、化学的、物理的安定性が高い特性を有するので、動作真空中の残留ガスの吸着やイオン衝撃等に対して安定であることが予想される。

【0003】CNTには、単層ナノチューブ及び多層ナノチューブの2種類が存在する。単層ナノチューブは、1枚のグラフェン（単原子層の炭素六角網面）が円筒状に閉じた単原子層厚さのチューブであり、その直径はおよそ2nmである。多層ナノチューブは、円筒状グラフェンが多層に積み重なったもので、その外径が5～50nm、中心空洞の直径が3～10nmである。エミッタとしての使用頻度が高い単層ナノチューブは、炭素棒を電極とするアーク放電によって生成できる。

【0004】上記単層ナノチューブの生成法は、Nature Vol.354(1991)p.56～58等の文献に記載されている。この記載中に、真空チャンバ内を66500Pa（500Torr）のヘリウム又はアルゴンガスの雰囲気中で、触媒金属として鉄、コバルトやニッケルを添加した炭素棒を用い、この炭素棒の端部を相互に対向させて電極に接続した状態でアーク放電を行う旨の記述がある。CNTは、触媒金属の種類によって生成場所が異なる。例えば、触媒金属に鉄とコバルトを添加した際には、CNTはチャンバ内壁に付着する煤中に生成される。

【0005】特開平10-120409号公報には、上記単層ナノチューブの精製法が記載されている。この精製法では、アーク放電法等で生成した単層ナノチューブを含有するカーボン原料に、予め極性溶媒分子による衝撃処理を施しておき、更に焼成処理、酸処理を施した後、超音波処理を施すことにより、99重量%以上の単層ナノチューブの高純度化を実現している。

【0006】特開平6-252056号公報には、CNTをレジスト中に分散して基板上に塗布して、フィルム状のCNT膜を得る方法が記載されている。この方法では、膜厚の均一性が必要な場合にはスピンコーティングを用いる。その後、レジストに必要な焼成を施すことにより、基板上にCNT膜を固定する。

【0007】また、CNTを電子放出として活用する試みがある。例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997), L1340-L1342ページには、上記精製法によって高純度化した単層ナノチューブを電子放出源として用いた際の特性が報告されている。特願平11-145900号には、精製後の単層ナノチューブをレジスト等のバインダ中に混合し、スピンコート、スクリーン印刷及び噴霧等の手法でナノチューブ層を形成し、それらを電子源として用いた電界放出型冷陰極及び平面ディスプレイの製造方法が記載されている。

【0008】図16に示すように、3極管構造のFEDでは、電界放出型冷陰極に、CNT膜を用いたエミッタ

12bを使用し、エミッタ12bとアノード電極24との間にゲート電極25が配設される。ガラス基板10上には、導電性基板又は導電層11が形成され、導電層11上にCNT膜12が堆積され、CNT膜12上に絶縁膜23を介してゲート電極25が形成されている。ゲート電極25及び絶縁膜23を貫通するゲート開口17により、CNT膜12の一部が露出して、エミッタ12bをなしている。CNT膜12及びゲート電極25等を含むガラス基板10の上方には所定の距離をあけてアノード電極24が配置され、双方の間の空間は真空中に保持される。

【0009】上記3極管構造のディスプレイでは、CNT膜12に負電位を、アノード電極24及びゲート電極25に正電位を夫々印加することにより、ゲート開口17内に露出したエミッタ12bからアノード電極24に向けて電子を放出させる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来のCNT膜は、精製した後に、有機バインダ材を用いることでCNTをフィルム状に固定し、機械的膜強度を確保していた。しかし、CNTが有機バインダ材のみで固められると、有機バインダから発生する放出ガスでCNT膜が気泡を抱え込むことになって装置内の真空度が損なわれる。このようなCNT膜をFEDのエミッタに用いると、真空中での動作が必要なFEDではCNT膜内に存在する気泡が障害となり、短時間で真空状態を得ることができない状況が生じる。

【0011】また、有機バインダは無機物であるCNTと比較してイオン照射、電子照射、加熱といった方法でエネルギーを与えられた場合にその成分が気化してガスを放出しやすい。このため、有機バインダを多く含んだCNT膜では、たとえその初期状態で気泡が少ない場合でもエネルギー付与後には気泡が増えてしまう問題も抱えている。更に、有機バインダはその構成分子が大きな分子であるので気泡に含まれるガスの分子も大きな分子である場合がある。

【0012】このように大きな分子がイオン化した場合には小さな分子がイオン化した場合よりも同じ電界において大きな運動エネルギーを持つことになり、この大きなイオンが衝突した物質に大きなダメージを与えることになる。更に、大きな分子が分解して小さな気体分子になる場合には気体分子がその分だけ増えることになり、気泡が更に、増えることになる。

【0013】また、上述のように、レジストに必要なブリベーキングを施すことで基板上にCNT膜を固定する際には、ベーキングによって、CNT膜に含浸する有機バインダ成分であるアクリル等の多くが焼失し、これに起因する体積減少でCNT膜表面が凹凸化し、或いは、隙間が発生するといった問題が生じる。

【0014】また、電子放出の観点からは、以下に示す

問題点があった。つまり、従来エミッタ形成前に用いられる精製工程は、ナノチューブ以外の不純物を排除し、ナノチューブの高純度化を実現する上で効果的であるが、その際に、ナノチューブの束（バンドル）の径が増大して電子放出特性（エミッション特性）が劣化することがある。アーク放電やレーザーアブレーション等で形成した単層ナノチューブは通常、ナノチューブ同士が比較的弱い結合力（ファンデルワールス力）によって直径20~30nm程度のバンドルを形成する。

【0015】ナノチューブの精製工程では、前述した特開平10-120409号公報に示されるように、複数の工程を経ると同時に、次第にナノチューブ以外の不純物が排除されるため、隣接するナノチューブの接触回数が増加し、バンドル化が促進する。すなわち、バンドル径が増大する。電界電子放出ではエミッタ先端部、ここではナノチューブのバンドル径が小さいほど低電界でより多くの電子を放出することが可能である。しかし、精製工程を経たナノチューブはそのバンドル径の増大により、電子放出特性が劣化する。

【0016】ナノチューブ精製工程では別の課題もある。粒子状不純物はファンデルワールス力又は化学結合でCNTに付着しているため、この粒子状不純物を除去しようとする場合には、上記ファンデルワールス力又は化学結合以上のエネルギー、別の言い方をすればCNTと粒子状不純物とを結合させている以上の活性化エネルギーを与えなければならない。このエネルギー付与によって、CNTの結合にダメージが生じることが懸念される。

【0017】ダメージを受けたCNTは、その後に自身から電子放出する際に自身の結晶構造が破壊して初期の電子放出特性を長時間維持できないという問題も抱えている。粒子状不純物を昇華させ、或いは、粒子状不純物を液中に溶解させて除去する場合には、昇華エネルギー付与や溶解エネルギー付与によってCNTにダメージを与える懸念がある。バンドルを形成しているシングルウォールナノチューブにおいてはその端面で1本又は数本のナノチューブが他のバンドル構成ナノチューブよりも飛び出している状態がその特性に重要な影響を与える場合がある。

【0018】電界電子放出特性の場合には、複数本が束ねてあるバンドル状態では束の直径が太く電界が集中しにくいことに対して、端部でアンテナ状に1本又は数本のナノチューブが飛び出していると鋭利な先端となるので電界が集中して低電界で電子放出がなされる。このアンテナ状に飛び出したナノチューブが精製工程で消失してしまう場合があるので、その点でもナノチューブの精製を行わずに済ませたい。前記アンテナ先端は電界電子放出の観点だけでなく、CNTの端部の構造を用いた測定器や触媒反応においても重要である。

【0019】また、精製後のカーボンナノチューブは、

それ以外の不純物がほとんど存在しないため、ナノチューブ膜表面の単位面積に占めるナノチューブの割合が増大する。すなわち、電子放出源であるナノチューブ先端部がエミッタ表面に密に配列する。しかし、隣接するナノチューブ先端部の間隔が極端に小さくなると、先端部周辺に電位が浸透しなくなるため、電界集中は低下する。従って、電子放出特性が劣化する原因になる。

【0020】本発明は、上記に鑑み、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度が確保でき、平坦形状が簡単に得られ膜内に気泡を抱え込むことがなく、また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去するような複雑なCNT精製工程を無くすことを可能とし、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減できるCNT膜を提供すること、及び、良好な電子放出特性を有するCNT膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0021】本発明は更に、このようなCNT膜を用いた電界放出型冷陰極、及び、該電界放出型冷陰極を用いた画像表示装置を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】例えば、アーク放電法等でCNTを生成する場合、チャンバ内壁に付着する煤中にはCNTと共に粒子状不純物が存在する。粒子状不純物は500ナノメートル以下でサブナノメートル以上の範囲を示す。本発明者らは、CNT膜の形成時に不要なものとして廃棄される粒子状不純物を充填材として用いれば、従来の有機系バインダ材のみに依存することなく、CNT間の隙間を埋め込んで膜強度を確保した緻密な充填状態を得ることができると共に、他のバインダ材を加えて有機バインダ材を使用したとしても、有機バインダ成分が少ないために放出ガスで真空度が損なわれるおそれが極めて少ないという作用効果が得られる点に着目し、鋭意研究を重ね、本発明をなすに至った。上記煤は炭素原料がCNT構造にその原子配列を組み直す高エネルギー過程を経て真空装置内部に形成されているので、その煤に含有される粒子状不純物は形成過程でガスを放出しており、それ以降ガスを放出しにくい状態となっている。予めガス放出しにくい状態になっている粒子状不純物を廃棄せずに使用することで工程を増やすことなく放出ガスの少ない充填材を得る効果がある。

【0023】上記目的を達成するために、本発明のCNT膜は、カーボンナノチューブ（CNT）及び粒子状不純物を含むCNT膜であって、断面及び表面構造におけるCNTと粒子状不純物との面積比が0.5:99.5~40:60の範囲に設定されていることを特徴とする。

【0024】本発明のCNT膜では、粒子状不純物を上記面積比でCNT相互間の隙間を埋め込んだので、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度が確保でき、膜内に気泡を抱え込むことがない平坦形状が簡単に得られる。また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去

するような複雑なCNT精製工程を無くすことが可能となり、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減することができる。

【0025】ここで、前記粒子状不純物が、前記CNTを製造する際に該CNTと共に得られる不純物から成ることが好ましい。この場合、工程が簡便になるとともに、基板との付着力が高く、かつ良好なエミッション特性を有するCNT膜を形成できるという効果を奏することができる。

【0026】また、前記粒子状不純物がCNT相互間の隙間を埋め込むバインダ材として機能し、該バインダ材とは別のバインダ材が更に添加されることも好ましい態様である。この場合、基板との付着力が更に、高く、かつ良好なエミッション特性を有するCNT膜を形成することができる。

【0027】好ましくは、前記バインダ材が有機物で構成される。これにより、低温での焼成が可能になり、更に、CNTのパターニングが容易になるという効果を奏することができる。

【0028】具体的には、前記有機物を、アクリル、ニトロセルロース、及びポリイミド樹脂の内の少なくとも1つを含む材料で構成することができる。この場合、CNTの基板への固着状態をより確実にすることができる。

【0029】また、CNT相互間の隙間を埋め込む前記粒子状不純物の充填率が70%以上であることが望ましい。この場合には、CNT膜が緻密になるためガスが内部に残存することがなく、また前記CNT膜上に良好な絶縁層を形成可能であるという効果を奏することができる。

【0030】前記CNT膜が、順次に積層された2層以上の積層膜で構成され、該積層膜の各層におけるCNT、粒子状不純物及びバインダ材の含有比率が夫々別個に設定されていることが好ましい。例えば、3層から成る積層膜の場合に、主に基板に固着する機能が必要な最下層、CNT相互間の隙間を埋め込む機能が必要な中間層、及び、CNT膜から直立するようなCNTを必要とする最上層に対し、夫々最適な状態を形成することが可能になる。

【0031】特に、前記CNT、粒子状不純物及び別のバインダ材の内で、上層ほどCNTの含有比率が高く、下層ほど前記粒子状不純物及び別のバインダ材の含有比率が高いことが望ましい。具体的には、最上層におけるCNTの含有比率を80～90%に、最上層以下の層におけるCNT以外の含有比率を70～80%に、最下層における前記別のバインダ材の含有比率を60～70%に夫々設定することができる。

【0032】ここで、前記CNT膜を用いて電界放出型冷陰極を形成することが好ましい。その場合、CNT膜と基板との付着力が強く、均一な絶縁層が形成可能であ

るため、安定で長寿命なエミッション特性を有する電界放出型冷陰極を得ることができる。

【0033】本発明のCNT膜の製造方法は、前記CNT膜を製造する製造方法であって、前記粒子状不純物から成るバインダ材及び／又は前記別のバインダ材をCNTのエッチングレートよりも速い材料で構成して、前記CNT膜をパターニングすることの特徴とする。

【0034】本発明のCNT膜の製造方法では、CNT膜のパターニングの際に、バインダ材及び／又は別のバインダ材のエッチングレートがCNTよりも速いので、CNT膜の除去工程が極めて簡便になる。また、所望の領域のCNTを残存させ該領域以外のCNT膜を除去する場合に、残存させる領域におけるバインダ材及び／又は別のバインダ材も残存させると、基板に対してCNT膜をプロセス後も堅固に固着させることができる。

【0035】ここで、相互に同じ工程で同時に得られたCNT及び粒子状不純物を用いることが好ましい。これにより、工程が簡便に強固なCNTを形成できるという効果が得られる。或いは、これに代えて、相互に異なる工程で得られたCNT及び粒子状不純物を用いることも好ましい態様である。この場合、CNT及び粒子状不純物混合比をより正確に制御することができる。

【0036】また、本発明のCNT膜の製造方法は、チャンバ内で相互に対向する一対の炭素棒を用いてアーク放電を行い、前記チャンバ内の天板、側板及び底板の夫々にCNT及び粒子状不純物を堆積させ、該堆積物を用いてCNT膜を製造する製造方法であって、前記チャンバ内の天板及び側板に夫々堆積した天板堆積物及び側板堆積物を回収し、回収した前記天板堆積物及び側板堆積物の双方を所定の重量比率で混合して混合材料を生成し、該混合材料における前記粒子状不純物を該混合材料中のCNT相互間の隙間を埋める材料として用いたことを特徴とする。

【0037】本発明のCNT膜の製造方法では、天板及び側板から回収した天板堆積物及び側板堆積物を所定の重量比率で混合させ、更にその混合材料における粒子状不純物を該混合材料中のCNT相互間の隙間を埋める材料として用いたので、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度が確保でき、膜内に気泡を抱え込むことがない平坦状のCNT膜を簡便に得ることができる。また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去するような複雑なCNT精製工程を無くすことができるので、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減することができる。

【0038】具体的には、前記側板堆積物と前記天板堆積物とを用いて、断面及び表面構造におけるCNTと粒子状不純物との面積比が0.5:99.5～40:60の範囲を満たすようにCNTと粒子状不純物との含有量を調整することができる。この場合、CNTと粒子状不純物との面積比を0.5:99.5～40:60の範囲

に設定してCNT相互間の隙間を埋め込むことにより、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度を確保することができると共に、膜内に気泡を抱え込むことのない平坦形状が簡便に得られる。

【0039】ここで、前記CNT膜の製造方法で製造されたCNT膜を用いることにより、CNT膜と基板との付着力が強く、均一な絶縁層が形成可能であるため、安定で長寿命なエミッション特性を有する電界放出型冷陰極を得ることができる。その場合、CNT膜がCNT及び粒子状不純物を含有する電子放出面を構成し、該電子放出面には500nmを超える粒径の粒子状不純物は含まれないように構成することができる。また、電子放出面に500nm以下の粒径の粒子状不純物を用いることにより平坦な表面が得られ、良好なエミッション効果を奏する電界放出型冷陰極を得ることができる。

【0040】また、側板堆積物に対する天板堆積物の混合比率を50%以下にしたCNT膜を形成することにより、電界放出型画像表示装置（平面画像表示装置）に好適に使用できる電界放出型冷陰極を得ることができる。このような電子放出型冷陰極を用いた電界放出型画像表示装置は、高画質で均一な表示ができ、歩留まりも良好になる。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照し、本発明の一実施形態例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。図1は、本発明の第1実施形態例に係る製造方法で製造されたCNT膜をエミッタに適用したFED等の平面画像表示装置を示す斜視図である。

【0042】平面画像表示装置は、ガラス基板10上に、図1の左右方向に相互に平行に延在する複数の帯状の導電層11を有している。各導電層11上には夫々、同じ幅のCNT膜12が堆積されてカソード（エミッタ）ライン15が形成されている。また、CNT膜12を含むガラス基板10の全面を覆うように、SOG（Spin On Glass）、若しくは、ポリイミド、アクリル樹脂等が滴下・塗布（スピンコート）されてゲート絶縁膜13が形成されている。

【0043】ゲート絶縁膜13上には、帯状のゲート電極16がカソードライン15と直交する方向に且つ相互に平行に延在してゲートラインをなしている。カソードライン15とゲートラインとの交差部分には、電子放出部を構成する所定径のゲート開口17が形成されており、このゲート開口17に露出するCNT膜12がエミッタを構成する。

【0044】電子放出部が形成された上記ガラス基板10の上方には、RGB（赤、緑、青）の蛍光体が塗布されたアノードパネル（図16参照）が、ガラス基板10と所定の間隔をあけて対向して配置されている。これにより、カソードライン15及びゲートラインに選択的に電圧を印加することによって表示動作を行う平面画像表

示装置が構成される。また、ガラス基板10とアノードパネルとの間の空間は、真空中に保持される。

【0045】図2は、FEDの製造プロセスを示す一部断面にした斜視図であり、(a)～(d)は各工程を段階的に示す。図3は、図2の各工程に対応する工程を示すフローチャートである。

【0046】まず、ステップS1では、ガラス基板10上に導電層11を介してCNT膜12を堆積する（図2(a)）。次いで、ステップS2で、CNT膜12上に絶縁膜形成液をスピンコートした後に、焼きしめを行ってゲート絶縁膜13を形成する（図2(b)）。

【0047】引き続き、ステップS3で、目合わせ露光と現像とを実施するパターンニングにより、ゲート開口（エミッタホール）17を形成する（図2(c)）。更に、ステップS4で、ゲート開口17が形成されたゲート絶縁膜13上にメタル配線を施して、ゲート電極16に形成する（図2(d)）。これにより、CNT膜を用いたFEDの電界放出型冷陰極（カソードパネル）が完成する。

【0048】ところで、図2(a)においてCNT膜12が凹凸状となり、或いは、CNT間の隙間が多く存在する場合には、図2(b)に示したスピンコート工程で、次のような問題が発生することがある。つまり、ゲート絶縁膜13の表面が凹凸状に形成されると、スピンコーティングされる絶縁膜液体材料が均一に延びることができず、完成時のゲート絶縁膜13の膜厚が不均一になる。また、表面の凹凸やCNTの隙間に気泡36が溜まって絶縁膜液体材料中に拡散し、気泡36を含んだゲート絶縁膜13が形成されることになる。この場合に、良好な絶縁特性が損なわれ、機械的強度も低下することになる。

【0049】また、CNT膜12を導電層11上に形成する際に、有機バインダを含有しなければCNT膜12の強度を十分に確保できないが、その場合には、有機バインダから放出するガスにより、完成後のFEDにおける真空度が損なわれるおそれがある。更に、ベーキングを施すことでガラス基板上にCNT膜を固定する際には、ベーキングによって、CNT膜に含浸する有機バインダ成分が焼失し、膜成分として残存しないため、これによる体積減少でCNT膜12表面が凹凸化し、又はCNT間に隙間が発生する等の問題が発生し、平坦状のCNT膜の形成が困難になる。

【0050】図4に、FEDの断面構造をより詳細に示す。FEDは、ガラス基板10上に、導電層11（カソード電極）と電子放出源としてのCNT膜12とをこの順に有する。CNT膜12上方には、厚み20μm程度のゲート絶縁膜13を介してゲート電極16が形成されている。ゲート電極16及びゲート絶縁膜13には、所定のエッチング工程で円柱状に貫通されたゲート開口17が形成されており、ゲート開口17底面におけるCNT

T膜12表面には、直立配向したCNT12aが存在し、このCNT12aから電子が放出される。ここで、「直立配向」とは、CNT膜12におけるCNT12aの先端部分がガラス基板10における法線に対して50度以下の角度で配向された状態を示す。

【0051】ここで、CNT膜12内に、CNTの生成時に混入した大粒不純物14がある場合には次のような問題が生じる。この大粒不純物14が数 μm を超える粒径を有するような場合には、CNT膜12表面の凹凸形状化を招く。この凹凸形状がゲート開口17内に出現した場合には、CNT膜12表面の電位分布が歪むことになる。

【0052】例えば、ゲート電極16に30V、導電層11を含むエミッタ(12)に0V、ゲート電極16上に設けられたアノード電極(図16参照)に1KVの電圧を夫々印加した場合、図4に示すように等電位面18が発生する。この際に、大粒不純物14が表面に存在するCNT膜12表面では、等電位面18が大きく歪む。

【0053】図4におけるゲート開口17内の左端側では、大粒不純物14が存在するため、その分だけゲート絶縁膜13が薄くなり、或いは、大粒不純物14の突出形状により電界が異常に集中する現象が発生し、ゲート電極16と導電層11との間の絶縁耐性が低下することになる。また、大粒不純物14の影響でゲート電極16が持ち上げられたような構造では、ゲート電極16と直立配向のCNT12aとの距離が必要以上に離れ、電子放出が困難になり、電子軌跡19が歪むという問題が生じる。FEDでは、各電子放出構造から均一に電子放出することが期待されるが、大粒不純物14が存在すると、均一性が失われることになる。

【0054】次に、上記問題点を解消する、本実施形態例に係るCNT膜のCNTを生成するためのアーク放電装置を説明する。図5は、このアーク放電装置を示す断面図である。

【0055】アーク放電装置20は、水冷されるシールド板を成す真空チャンバ21と、真空チャンバ21の外側を覆う箱体22とを備えている。真空チャンバ21は、相互に対向する矩形状の天板21a及び底板21cと、上下端部が夫々天板21a及び底板21cの各辺に接合される4つの側板21bとで略立方体状に構成される。なお、真空チャンバ21は、略立方体状に限らず、略円筒形状に構成されても良い。

【0056】真空チャンバ21の側板21bの一部を貫通する孔21dと、各孔21dに対応する箱体22の側面に形成された孔26とには、真空チャンバ21の内方に先端部を突出させた炭素棒29a、29bの各後端部をクランプした放電電極30a、30bが嵌合される。炭素棒29a、29bは、所定の触媒金属が含有されており、各先端部が所定の距離をあけて対向した状態で保持される。放電電極30a、30bと孔27内周面との

間にはシーリング部材27が嵌め込まれ、これにより箱体22内方が大気と遮断されている。放電電極30a、30bは夫々リード線31を介して、矩形波方式のアーク放電電源32に接続されている。

【0057】次に、アーク放電装置20を用いたCNTの生成法について具体的に説明する。図6は、この生成法を示すフローチャートである。まず、ステップS11では、真空チャンバ21内を排気して $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 以下の圧力に保持した後、真空チャンバ21内にヘリウム(He)ガスを導入して $6.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力に保持する。更に、この圧力下で、アーク放電電源32から放電電極30a及び30bに矩形波を印加し、炭素棒29a、29bの各先端部間でアーク放電を発生させる。この際に、真空チャンバ21内では、Heガスによる対流が生じている。

【0058】アーク放電によって炭素棒29a、29bの各先端が高温に加熱されると、炭素棒29a、29b自身の炭素と、炭素棒29a、29bに微量含有する金属不純物(触媒金属)とが昇華して、Heガスによる対流に乗り真空チャンバ21内方で煙状に舞い上がる。つまり、アーク放電による昇華と昇華したガス分子とがHe分子に衝突して急冷されて結晶化することで、CNT、種々の炭素系粒子、及び、炭素と後述の粒子状不純物との化合物や混合物が生成される。また、金属不純物の含有率は、炭素を100%とする際の重量比で、ニッケル(Ni)が5%、及びイットリウム(Y)が5%である。

【0059】煙状のCNT等が真空チャンバ21内面に到達すると、天板21a、側板21b及び底板21cの夫々に煤状に固着して堆積する。この際に、天板21a、側板21b及び底板21cでは、堆積する結晶の種類や形状が夫々に異なる。ステップS12では、真空チャンバ21内における天板21aに堆積した生成粉末(以下、天板堆積物と呼ぶ)と、側板21bに堆積した生成粉末(以下、側板堆積物と呼ぶ)とを回収する。この際に、底板21cに堆積する生成粉末(以下、底板堆積物と呼ぶ)は、回収しても使用せずに廃棄する。

【0060】例えば、アーク放電法で10分間放電させると、天板堆積物と側板堆積物とを合わせて1グラムの堆積物を回収することができる。天板堆積物と側板堆積物との重量比率は、およそ30:70であることが多い。ステップS13では、天板堆積物と側板堆積物とを30:70等の重量比で混合させた混合粉末を作製する。この混合処理は、混合ミキサーを用いて乾式で混ぜ合わせる。また、15分間で1グラムの堆積物が得られるように炭素棒29a、29b間の距離を調整すると、天板堆積物と側板堆積物との重量比率が40:60にできる。

【0061】次いで、ステップS14では、混合粉末1:エタノール200の重量比で、混合液を生成する。

つまり、混合粉末1グラムに対してエタノール200グラムを用意し、このエタノール中に混合粉末を混ぜ込む。この場合、粉末は溶解しないが、極めて微細な粒子なのでエタノール中にほぼ均一に分散する。

【0062】更に、ステップS15では、ステップS13で作製した混合粉末を用いてCNT膜12を形成する。ここで、アクリル等の有機バインダを混合させて膜強度を高め、或いは、有機バインダによりガラス基板10との付着率を高めることができる。また、有機バインダを全く使用しない場合でも、CNTと粒子状不純物との分子間力で基板に固着することが可能である。基板の表面に凹凸をつけることで表面積を増やすことで有機バインダがある場合でもない場合でもその付着率を向上させることができる。

【0063】図7は、真空チャンバ内の天板、側板及び底板の夫々に堆積する生成粉末の典型的な形状を示す図であり、(a)は天板堆積物を、(b)は側板堆積物を、(c)は底板堆積物を夫々示す。

【0064】図7(a)に示すように、天板堆積物では、金属微粒子の周りを亀の子結合の炭素ネットワークが取り囲んだ形状を有する粒子状不純物12cが観察される。この粒子状不純物12cからは単層のCNT12aが生えている。CNT12aは、髪の毛のように細長く、複数本が束ねられたバンドル状態にされることが多く、また複数本生えている場合もある。天板堆積物中には、CNT12aと離れた位置にある粒子状不純物12dと、CNT12aに固着する粒子状不純物12eも観察される。ここで、天板堆積物にエタノールを添加し、ガラスに液滴して電子顕微鏡で観察した。その場合のCNT12aと粒子状不純物との存在割合は、面積比でお

よそ80:20であった。

【0065】図7(b)に示すように、側板堆積物は、内容的には天板堆積物とほぼ同様であるが、側板堆積物では、CNT12aの存在割合が、天板堆積物に比して少なく、面積比で全体の約0.5%であった。

【0066】図7(c)に示すように、底板堆積物は、上記天板堆積物及び側板堆積物における堆積物の種類に加えて、数μm以上の粒径を有する大粒不純物14が観察された。

【0067】図8は、図6のステップS15におけるCNT膜形成工程で形成されたCNT膜の拡大形状を模式的に示す図であり、(a)は天板堆積物を100%使用した場合、(b)は天板堆積物30%と側板堆積物70%とを混合させて使用した場合、(c)は側板堆積物を100%使用した場合を夫々示す。

【0068】ここで、天板堆積物と側板堆積物との混合重量比率と、CNT層の断面を電子顕微鏡で観察した際の面積比とを測定したところ、以下の結果が得られた。つまり、

①天板堆積物：側板堆積物の重量比が0:100のと

き、CNT：粒子状不純物の面積比は0.5:99.5、

②天板堆積物：側板堆積物の重量比が10:90のとき、CNT：粒子状不純物の面積比は10:90、

③天板堆積物：側板堆積物の重量比が30:70のとき、CNT：粒子状不純物の面積比は25:75、

④天板堆積物：側板堆積物の重量比が50:50のとき、CNT：粒子状不純物の面積比は40:60、

⑤天板堆積物：側板堆積物の重量比が100:0のとき、CNT：粒子状不純物の面積比は80:20であった。

【0069】ところで、直径平均30nmの粒子状不純物での電子顕微鏡下観察でのCNTと粒子状不純物の面積比が40:60の場合、体積比は2:98程度で有ることがわかった。また、0.5:99.5の場合、体積比は $1 \times 10^{-7} : 1$ となる。CNTと粒子状不純物との体積比VRは、電子顕微鏡下(視野 $1.2 \times 1.0 \mu\text{m}^2$)で撮影したCNTと粒子状不純物との面積を夫々S(CNT) nm²、S(NP) nm²とすると、CNTの平均直径Dn nmとS(CNT)とに比例し、S(NP)の1.5乗に反比例することがわかった。つまり、

$$VR = \text{係数} \times D_n \times S(\text{CNT}) / S(\text{NP})^{1.5}$$
(但し、係数=1.02)

である。従って、上式を用いて計算することによりCNTの平均太さがわかると、体積比に換算することができる。

【0070】本実施形態例に係るCNT膜は、断面及び表面構造におけるCNTと粒子状不純物との面積比を0.5:99.5~40:60の範囲に設定することが望ましい。この場合、CNTと粒子状不純物との面積比を0.5:99.5~40:60の範囲に設定してCNT相互間の隙間を埋め込むことにより、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度を確保することができると共に、膜内に気泡を抱え込むことない平坦形状が簡便に得られる。また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去するような複雑なCNT精製工程を無くすることが可能となり、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減することができる。

【0071】図8(a)に示すように、天板堆積物を100%使用した場合には、粒子状不純物に対してCNTの割合が相対的に多いため、より多くのCNTが導電層11から垂直方向に直立配向する(CNT12a)。また、膜中には横倒しの配向状態になったCNT12b、及びCNT同士が癒着し、バンドル径が増加したCNTも観察される。ここで、「横倒し」とは、ガラス基板10(図1参照)に沿って倒れた状態を意味する。CNTを使用した電子放出源としてエミッタを構成する場合に、直立配向の姿勢が最も電界集中し易く、電子放出源として良好に機能するので、直立配向のCNT12aが如何に多いかが重要である。AはCNT膜12の平均膜

厚を示す。

【0072】図8(b)に示すように、天板堆積物30%と側板堆積物70%とを混合させて使用した場合には、図8(a)と比較して、直立配向のCNT12aが若干少ないが、癒着したCNTはほとんど見られない。また、CNTの周りには粒子状不純物12eや12dが付着した形状を示す。

【0073】図8(c)に示すように、側板堆積物を100%使用した場合には、直立配向のCNT12aが極めて少なく、逆に、粒子状不純物12c、12d、12eが増大している。

【0074】本発明では従来の手法と比較して、複雑なCNTの精製工程を行わないため、精製工程中もしくは膜形成時のCNTのバンドル化を抑制することができる。また、本発明では従来不要な構成物として排除していたCNT製造過程で混入する粒子状不純物の混入量を積極的に制御することで隣接CNT間の接触を少なくし、バンドル化を抑制することができる。すなわち、バンドル径増大によるエミッション特性の劣化を軽減することができる。

【0075】具体的には、図8(a)に示すように、CNTを取り巻く粒子状不純物12eと12dとがCNTに対して相対的に少ないため、CNT同士が付着しやすく、バンドル径が増大しやすい。しかし、図8(b)では、CNTを取り巻く粒子状不純物が適度に存在するため、隣接するCNTは粒子状不純物が障害になり、接触しにくい。従って、バンドル径の増大は抑制される。

【0076】更に、CNTと粒子状不純物との混合比を所望の値に制御することで、CNT膜表面に存在するCNT先端部の間隔(密度)を制御することができる。従来、エミッタ形成前に用いられる精製工程では、ナノチューブ以外の不純物を排除していた。これは、ナノチューブの高純度化を実現する上で効果的であるが、ナノチューブ膜表面の単位面積に占めるナノチューブの割合が増大し、隣接するナノチューブ先端部の間隔が密になる。精製工程を経てCNT膜表面に突出する隣接CNTの間隔は、およそ1 μ m以下になる。一方、CNT中に粒子状不純物を配合した場合、すなわち、図8(a)ではその間隔は2 μ m、図8(b)は4 μ m、図8(c)では20 μ mとなる。

【0077】図9は、本発明に係る製造方法で得られたCNT膜をエミッタに用いた際の電子放出特性を蛍光スクリーン33で測定する際の状態を示す図である。この測定時、膜厚L1のCNT膜12の下部に位置する導電層11(カソード電極)と、対向する蛍光スクリーン33との間の距離L2を1mmに設定し、真空中で、電源37から導電層11に負の電圧を、蛍光スクリーン33に正の電圧を夫々印加した。この際に、直立配向のCNT12aから電子が軌跡35のように放出された。蛍光スクリーン33と導電層11との間に流れる電流を電流

計36で測定した。

【0078】図10は、図9の測定で求めた電界と電流密度との相関関係を示すグラフ図である。グラフの結果は、蛍光スクリーン33と導電層11との間の距離L2と、電界印加電圧とから求めた。電流密度は、CNT膜12の面積をエミッタ面積として、電流計36で得られた電流をこの面積で割ることによって求めた。

【0079】図10では、天板堆積物と側板堆積物との混合重量比率を30:70にしたCNT膜12、つまり、天板比率30%のCNT膜12を用いた結果をグラフA、天板堆積物を含まない側板堆積物100%のCNT膜12を用いた結果をグラフB、天板堆積物100%を用いて形成したCNT膜12を用いた結果をグラフCで夫々示した。測定の結果、グラフAが、最も低い電界で電子を放出し、また、同じ電界では最も高い電流密度の電子を放出した。グラフA~Cの各CNT膜12に関して2mA/cm²の電流密度が得られる電界は、夫々、1. 5V/ μ m、2V/ μ m、及び、2. 7V/ μ mであった。

【0080】図11は、天板堆積物比率を10%刻みで測定した際の混合比率依存性を示すグラフである。グラフでは、天板堆積物比率30%のときが最も低い1. 5mA/cm²の電子放出が得られ、天板堆積物比率100%のときが最も高い2. 7V/ μ mの電子放出電界が得られることが分かる。例えば、2mA/cm²の電流密度とは、蛍光スクリーン33にP22蛍光体(つまり、ZnS:Cu, Al)を用いて5kVの高圧を印加した場合に700cd/m²の輝度が得られる値である。これは、FEDで700cd/m²という十分に明るい画面を得るのに、ドライブ電界が僅か1. 5V/ μ mで十分あることを意味する。

【0081】図11で、天板堆積物100%のCNT膜12を用いた場合に電子放出電界が上がった上記結果は、図8(a)に示すように、CNTを取り巻く粒子状不純物12eと12dがCNTに対して相対的に少ないため、CNT同士が付着しやすく、バンドル径が増加しやすいことと、CNT膜表面から突出したCNT間の距離が短いことによる。粒子状不純物は隣接CNT間の付着によるバンドル径の増大を抑制する役割を果たすが、この場合にはその作用が小さいために、局所的にCNT同士もしくはCNTバンドル同士が癒着し、結果的にバンドル径を増大させる。電子放出電界は電界集中度が高いほど、すなわちバンドル径が小さいほど低くなるが、ここでのCNTと粒子状不純物の配合比ではバンドル径を増大する方向に作用するため、電子放出電界は高くなる。

【0082】また、天板堆積物の混合割合を高め、或いは、製造後のCNTを精製することによってCNTの純度を高めた場合には、CNT膜表面に存在するCNTの密度は増加する。よって、CNT膜表面から突出したCNT間の距離が短くなる。例えば、図8(a)に示すC

NT膜表面に突出した隣接CNTの間隔は、先述したようにおよそ2 μ m程度で、精製したCNT膜ではそれ以下になる。

【0083】このように、隣接CNT間の距離が短くなると、CNT先端もしくはバンドル先端に電界集中が起こりにくくなる。CNTは金属もしくは半導体的な伝導を示す物質なので、外部電界はCNT中に浸透せずにその表面を這うような電界分布をとる。例えば、基板上に1本のCNTが孤立して直立配向している場合には、電界が基板表面から鋭利なCNT先端部を覆うように分布するため、CNT先端部の電界集中は大きくなる。しかしながら、複数本のCNTが密に配列している場合には、個々のCNTで電界が遮蔽されるため、CNT先端部での電界集中は孤立した1本のCNTの場合よりも小さくなる。このような電界集中の抑制効果は、隣接CNT間の距離が小さくなるほど大きくなる。

【0084】本発明者らは、上記のような電界集中の抑制効果を更に詳細に調べるために、電界放出電界の隣接CNT間距離依存性を計算した。具体的には、一定面積内にCNTの数を増加（隣接CNT間の距離を小さく）させ、そのときのCNT先端近傍の電界分布及び電界集中度度を計算し、電界放出電界を算出した。なお、配列したCNTの高さは1 μ m、CNT（バンドル）の径を20nmとした。その結果、電界放出電界は隣接CNT間の距離を無限大から2.4 μ mまで小さくする間では、低下する傾向を示した。これは電子放出点（CNT）が単純に増加したためである。しかし、隣接CNT間の距離が2.4 μ m以下になると、逆に個々のCNTの電界集中度が減少し、電界放出電界が増加する傾向を示した。この結果は、過度にCNTを密に配列しても逆に特性を劣化させることを意味する。

【0085】一方、図11において天板堆積物30%以下で電子放出電界が上昇する要因は、計算結果からも示唆されるように、電子放出に寄与するCNTが実質的に少なくなるためである。

【0086】以上のように、CNTの密度を増加させても電界集中の抑制効果を受けず、且つ、CNTが癒着しないための条件は、天板堆積物比率が50%以下であった。50%のときのCNT間の距離は約2.5 μ mであり、上記の電界集中の抑制効果が働く際のしきい値に相当する配合比である。

【0087】ただし、天板堆積物比率が小さくなりすぎると、電界放出電界が大きくなると同時に、電流安定性及び均一性が劣化する。これは、CNTの数が実質的に減少することにより、単位面積当たりの電子放出点が減少し、個々のCNTからの放出電流の揺らぎが統計的に平均化されないためである。放出電流が、肉眼によって充分に安定であると認識できるのは天板堆積物比率が10%以上のときであった。

【0088】従って、電子放出の観点からは、天板堆積

物比率は10%以上が望ましく、10%以上且つ50%以下がより望ましい。また、CNT及び粒子状不純物の総面積に占めるCNT面積比で言いかえると、CNT含有率はおよそ10%以上が望ましく、10%以上且つ40%以下がより望ましい。

【0089】図12に示すように、ガラス基板10上に堆積したCNT膜12を、厚みFが0.5 μ mの形状にスライスして、同図の手前側から奥側に向かって目視観察した場合に、どの程度の隙間が見られるかによりCNT膜12の充填率を測定した。隙間が見えない場合は充填率100%、全て隙間の場合は充填率0%とする。

【0090】図13は、天板堆積物の比率と充填率との関係を示すグラフ図である。CNT膜の充填率の評価に際して、実際には充填率0%は有り得ない。グラフから分かるように、側板堆積物のみを用いてCNT膜12を作成した場合（天板堆積物比率0%）には、充填率95%という極めて高い結果が得られる。これは、球形に近い粒子状不純物が、分散するCNTの隙間に侵入することにより充填率が上がったことを意味する。逆に、天板堆積物の重量比率を高めると、CNTの存在割合が増大し、CNTが相互に絡まって隙間が増大することになる。つまり、充填率が高ければ、CNT膜12としては凹凸が少なく良好なものとなるので、CNT膜12上に、ゲート絶縁膜13及びゲート電極16（又はグリッド電極）を配設する際に好適である。逆に充填率が低い場合には、絶縁膜13中に気泡が発生する原因にも繋がる。充填率が高いCNT膜12が良好であるという観点では、側板堆積物の比率が高いほど良い。

【0091】具体的には、天板堆積物の混合比率が30%の場合に充填率は80%であったが、これが実用上最も好ましい値である。また、充填率が70%よりも小さい場合、つまり、天板堆積物比率が50%よりも大きい場合には、CNT膜上層に絶縁層を形成する際に気泡が発生し易く、膜形成後に凹凸が発生し、或いは、異常電子放出の発生のおそれがある。従って、CNT膜上に構造を形成し、電界放出型冷陰極を形成する際には、粒子状不純物の充填率が70%以上、すなわち天板堆積物比率50%以下に制御することが望ましい。この場合、安定でかつ、絶縁特性に優れた絶縁層をCNT膜上に形成可能であるという効果が得られる。先に述べた電界放出に最適な条件（天板堆積物含有比率10%以上且つ50%以下）を考慮すると、良好な電子放出特性を保持し、かつ電界放出型冷陰極を形成可能な条件は天板堆積物比率が10%以上50%以下であることがわかる。

【0092】次に、図2及び図4を参照して、本実施形態例の具体例について説明する。この具体例では、CNT-FEDを形成する。つまり、本発明のCNT膜を用いると、CNT膜12表面の凹凸が抑制されていること、及び、CNT間の隙間が少ないことにより、ゲート絶縁膜13に気泡が入りにくいという効果が得られる。

【0093】本具体例では、図2に示すように、ゲート絶縁膜13を厚み5 μ mに設定してCNT-FEDを形成した。ゲート絶縁膜13を5 μ mという薄さにするために、天板堆積物の混合比率を50%以下にした。これは先に示したように充填率が70%以上になる条件である。

【0094】一方、混合比を50%以上にすると、表面の凹凸と膜中の隙間が増加し、5 μ mのゲート絶縁層では十分な絶縁耐性を確保することができない。この場合、十分な絶縁耐性を有する絶縁層を形成するには少なくとも15 μ m以上の膜厚が必要である。これに対し、

混合比を50%以下にすれば、粒子状不純物が膜中の隙間を塞ぎ、気泡が発生し難く、均一で薄い良好な絶縁層を形成することが可能となる。

【0095】ゲート絶縁膜13の薄膜化は、ゲート電極16とエミッタ12bとの間の印加電圧（ドライブ電圧）を低電圧化させる。例えば、ゲート絶縁膜13の厚みを20 μ mから5 μ mへと25%低減すると、印加電圧は25%減の電圧で良いことになる。従って、絶縁層の薄膜化が可能な上記条件（天板堆積物の混合比率50%

以下）は低電圧動作においても有効である。

【0096】5 μ mの膜厚のゲート絶縁膜を用い、且つ混合比30:70のCNT膜を採用したFEDでは、図11からも明らかのように、

1. $5\text{V}/\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} = 7.5\text{V}$

の印加電圧が必要であるのに対し、0:100の混合比率を採用したFEDでは、

2. $0\text{V}/\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} = 10\text{V}$

の印加電圧が必要である。更に、図11には図示していないが、精製したCNTを用いた場合（図11の比率100%よりも右側）には電子放出電界が2.8 $\text{V}/\mu\text{m}$ であり、そのときの印加電圧は、

2. $8\text{V}/\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} = 14\text{V}$

となる。従って、絶縁層膜厚が5 μ mの場合、電子放出電界が2 $\text{V}/\mu\text{m}$ 以下では10V以下の低印加電圧で素子を駆動させることが可能となる。

【0097】しかし、精製後のCNTのように、電子放出電界が2 $\text{V}/\mu\text{m}$ よりも大きくなると、10Vよりも大きい印加電圧となり、低価格液晶用駆動ドライバが使用できなくなり、新たな駆動ドライバを開発する必要が生じる。これにより、ドライバ価格が高くなり、ドライバを含むディスプレイのモジュールとしての価格が高くなる。従って、電子放出電界は2 $\text{V}/\mu\text{m}$ 以下が望ましい。また、5 μ mよりも薄いゲート絶縁膜を用いることで2 $\text{V}/\mu\text{m}$ 以上の電界放出電界でも10V以下の駆動が可能になるが、この場合、長時間駆動する間に絶縁膜中の絶縁劣化が生じやすいため、膜厚は5 μ m以上が望ましい。

【0098】以上の結果から、FEDとして最適なCNT膜の組成は、0%以上且つ50%以下の範囲内の天板

堆積物比率が望ましい。また、CNT同士の癒着等の問題を考慮するときは10%以上且つ50%以下の範囲内の天板堆積物比率が望ましい。これらの条件をCNT及び粒子状不純物の総面積に占めるCNT面積比で言いかえると、CNT含有率は0.5%以上且つ40%以下が望ましく、10%以上且つ40%以下がより望ましい。

【0099】次に、本発明に係る第2実施形態例について説明する。図14は、本実施形態例における成膜工程を示す断面図である。本実施形態例では、CNT膜12を厚み方向で、第1層12A、第2層12B、及び第3層12Cの3段階に分割している。

【0100】CNT膜12は、CNT12aと粒子状不純物とを含有しており、その機械的強度の増大や、ガラス基板10との接着特性を向上させるために、アクリルやニトロセルロース、ポリイミド樹脂等の有機バインダ材を含浸させることができる。ここで、有機バインダを用いた理由は低温プロセス（300度以下）で焼成可能であることと、後述するようにCNT膜のパターニングが容易になるためである。この点に鑑み、本実施形態例では、CNT膜12の3つの部分毎にその組成比を調整している。

【0101】電子放出面を構成する第1層12Aには、直立配向のCNT12aが増大する比率を採用した。第2層12Bでは、粒子状不純物が多くCNT膜12の充填率が高くなる組成比を採用した。第3層12Cでは、アクリルが多くガラス基板10への接着特性がより優れ、CNT膜12の充填率がより向上する組成比を採用した。

【0102】具体的には、CNT:粒子状不純物:アクリルの組成比を、第1層12Aでは、20:80:0の比率に、第2層12Bでは5:80:15の比率に、第3層12Cでは1:29:70の比率に夫々設定することができる。

【0103】また、CNT膜12をスプレーで塗布しつつ作製する際には、塗布溶液を3種類用意して、第3層12Cに相当する初期塗布では、1:29:70の第3の比率パターンを材料を0.2 μ m厚に塗布し、その乾燥後に、5:80:15の第2の比率パターンを材料を1 μ mの膜厚で塗布し、これを乾燥させずにそのまま、20:80:0の第1の比率パターンを材料を0.5 μ mの厚みに塗布する。

【0104】なお、上層ほどバインダの混入量を減少させているのは、バインダの表面張力による膜表面の直立配向CNTの横倒、及びCNT表面へのバインダ成分の付着による仕事関数の増加を軽減するためである。このように、上層ほどCNTの含有量が高く、下層ほどCNT以外の材料の含有量を高く設計することで電子放出特性を劣化させることなく、固着力の強いCNT膜を形成することができる。

【0105】また、上記組成比の各材料を良好にスプレ

一塗布するためにエタノールを添加しているが、エタノールは塗布直後に蒸発するので、組成比としては考慮しない。本実施形態例では、アクリル成分も膜の構成物としてそのまま残存させてFEDパネルを形成する。

【0106】次に、本発明に係る第3実施形態例について説明する。図15は、CNT膜をパターニングする状態を示す断面図である。本実施形態例では、CNT膜12における残存させるべき部分の表面をマスク材35で被覆し、除去すべき部分36をアセトン等で溶解させることで除去する。その場合に、CNT及び粒子状不純物はアセトンで溶解しないが、アクリルは溶解する。

【0107】したがって、上記の方法を用いることにより、CNT膜のパターニングを行うことができる。この場合、パターニングで除去する隙間距離よりも含有CNTの長さを短くしておくことにより、残存したCNTが架橋となって分離できないという不具合を招くことなくパターニングすることができる。

【0108】CNTが隙間距離よりも長い場合には、CNTが架橋とならないようにその隙間部分を機械的に擦ることで、一時的に架橋状態になっているCNTを除去できる。この場合には、CNTを支えているバインダがアセトンで溶解して強度が落ちているので、簡単に架橋CNTが除去される。架橋CNTを除去する方法としては、パターニング後に隣接パターン間に通電して架橋CNTの根元を溶断させる方法もある。

【0109】架橋CNTが無ければ、隣接パターン間が絶縁である場面では、隣接パターン間に電圧印加したことによる電流が架橋CNTを通じて流れることになる。細いCNT部分に電流が流れることで、架橋CNTとCNT膜との境界部分である根元が発熱して溶断できることを発見した。このように、本来絶縁された隣接配線間に架橋CNTが残存する場合には、通電除去という方法を適用することができる。

【0110】図14で説明したCNT：粒子状不純物：アクリルの組成比に設定すれば、第2層12B、及び第3層12Cに夫々、70%及び15%ずつ含浸されたアクリルが溶解することになる。つまり、アセトンによりCNT膜12の下面部分から全体をエッチング除去することができる。このように上記組成比に設定すれば、パターニングに適した比率で調合されるので、パターニングを上記ウェットエッチングではなく、プラズマ法（酸素プラズマ処理）やミリング法等を用いたドライエッチングによっても、CNT膜のパターニングが可能となる。

【0111】例えば、プラズマ法を用いると、図15の場合と同様に、残存部分をマスク材で覆ってプラズマ中に晒すことで上記アクリルを焼失させて、パターニングすることができる。CNT12a及び粒子状不純物は、酸素プラズマ中でアクリル等の有機バインダと一緒に焼失するので、除去後の成分がガラス基板10に再付着す

ることがない。

【0112】この際には、バインダ材（別のバインダ材）のエッチングレートが少なくともCNTのそれよりも大きい（速い）ことが望ましい。例えば、SOGや水ガラス等の無機材料を主成分とするバインダを用いた場合、それらは酸素プラズマに対してはほとんどエッチングされないため、パターニングを行うことが困難になる。また、バインダ材のエッチングレートがCNTのそれよりも小さい場合には、CNTのみのエッチングが優先的に進行するため、マスク材35の下層のCNT12a及びその下層のCNTがエッチング領域36を形成する前に、酸素プラズマによって焼失してしまう。したがって、パターニングされたCNT膜上に電界を印加しても十分な放出電流を得ることができない。

【0113】しかし、バインダ材のエッチングレートが少なくともCNTのそれよりも大きい（速い）場合には、バインダが優先的にエッチングされるために、エッチング領域36を形成する時間はCNTのエッチングレートの上に依存する。したがって、エッチング時間を最小限に抑えることができ、マスク材35下のCNT層のエッチングを軽減することができる。また、ミリング法においてもバインダに有機系のバインダを用いることで、バインダ材のエッチングレートがCNTのそれよりも大きくなり、上記の効果が得られる。これらの作用効果は、CNTのエッチングレートよりも大きい材料である粒子状不純物をバインダ材として用いた場合にも、同様に得ることができる。

【0114】以上のように、本実施形態例に係る製造方法は、粒子状不純物から成るバインダ材及び／又は別のバインダ材をCNT12aのエッチングレートよりも大きい材料で構成してCNT膜12をパターニングする。つまり、本製造方法では、少なくともCNT12aのエッチングレートよりも大きなエッチングレートを有するバインダ材を用い、プラズマ法又はミリング法で用いるエッチングガスに対して、バインダ材及び／又は別のバインダ材をCNT12aと同時にしくはCNT12aよりも早く消失させることができるので、CNT膜12の除去工程が極めて簡便になり、電子放出特性を劣化させることなくCNT膜12のパターニングを行うことができる。更に、所望の領域のCNT12aを残存させ該領域以外のCNT膜12を除去する際に、残存させる領域における粒子状不純物（バインダ材）及び／又はアクリル等のバインダ材（別のバインダ材）をも残存させることにより、ガラス基板10に対してCNT膜12をプロセス後も堅固に固着させることができる。

【0115】ところで、CNT膜12中には、CNT生成時に炭素棒に含有させたニッケル等の金属性不純物が存在する。この金属性不純物は、酸化され絶縁物として上記除去部分36に残存するので、電気的には絶縁となり、機能上問題がない。この金属性不純物を除去する際

には、酸性溶液を用いてウェットエッチングすればよい。その場合に、金属製不純物を取り囲んでいた炭素が既に焼失しているので、容易にエッチングすることができる。

【0116】また、粒子状不純物は後から添加することもできる。例えば、CNTを製造した後に粒子状不純物を除去して精製したCNTに、500nm以下の炭素から成る不純物や、金属微粒子、無機微粒子、有機微粒子を添加することによっても、上記各実施形態例における粒子状不純物を含んだCNT膜12と同様の機能を備えたCNT膜を形成することができる。この場合、CNT製造時に同時に生成される粒子状不純物よりも粒径の揃った微粒子を混入させることができ、また、配合比の制御性も良好になる。なお、精製したCNTは癒着等の影響で電子放出の観点からは不向きであるが、微粒子を添加し、十分に分散させることで、CNTの癒着等の問題を回避することができる。

【0117】以上のように、上記各実施形態例によると、CNT膜12がCNT12aと共に粒子状不純物12c~12eを含有することにより、バインダ成分に依存することなくCNT膜12を緻密に形成することができる。CNT膜12が緻密になることにより、CNT膜12上への成膜過程においてゲート絶縁膜13内方に気泡が侵入するような現象を回避できる。このように形成したCNT膜12をFEDに用いた場合、FEDを真空中で動作させることになるが、その際にCNT膜12に隙間があると、その隙間に侵入していた空気を排気することに多大な時間を要することになる。しかし、本発明によるCNT膜12では、緻密で隙間が極めて少ないので、短時間で真空状態にすることができる。

【0118】また、CNT膜12が粒子状不純物で緻密に充填されることにより、有機バインダに依存せずに、十分な膜強度を確保することができる。更に、有機バインダ成分を減少できるので、有機バインダからの放出ガスで真空度が損なわれるおそれがない。また、CNT膜12に含浸するバインダ成分（アクリル等）を焼失させることなく膜成分として残存させるので、バインダ成分が焼失する際の体積減少により膜表面が凹凸化し、或いは、隙間が発生するという問題を回避できる。これにより、平坦な表面を有するCNT膜12が容易に形成できる。

【0119】以上、本発明をその好適な実施形態例に基づいて説明したが、本発明のCNT膜及びその製造方法並びにCNT膜を用いた電界放出型冷陰極及び画像表示装置は、上記実施形態例の構成にのみ限定されるものではなく、上記実施形態例の構成から種々の修正及び変更を施したCNT膜及びその製造方法並びにCNT膜を用いた電界放出型冷陰極及び画像表示装置も、本発明の範囲に含まれる。

【0120】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度が確保でき、平坦形状が簡単に得られ膜内に気泡を抱え込むことがなく、また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去するような複雑なCNT精製工程を無くすことを可能とし、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減できるCNT膜を得ることができる。また、良好な電子放出特性を有するCNT膜の製造方法を得ることができる。更に、このようなCNT膜を用いた良好な電子放出特性を有する電界放出型冷陰極、及び、該電界放出型冷陰極を用いた電界放出型画像表示装置を得ることができる。また、CNT膜の充填材として前記粒子状不純物を含ませることで有機バインダ成分を減少させ、これにより、CNT膜から電界電子放出をさせた際に生じるCNT膜の温度上昇やイオン照射に対してCNT膜からのガス放出が抑制できる効果を得ることができる。電界電子放出型画像表示装置においては、真空容器内残留ガスや蛍光体がイオン化及び加速されてCNT膜表面に照射される。この場合には、特にCNT膜表面がイオン照射で分解しにくいCNTを多く含むことでガス放出の問題が軽減される。多層構造で上層よりも下層で有機バインダの含有率が高い場合には、有機バインダよりも耐イオン性が高い粒子状不純物が表面付近を充填していることで耐イオン性の高い表面層が有機バインダを多く含む下層の表面を保護する効果も得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態例に係る製造方法で製造されたCNT膜をエミッタに適用したFED等の平面画像表示装置を示す斜視図である。

【図2】第1実施形態例におけるFEDの製造プロセスを示す一部断面した斜視図であり、(a)~(d)は各工程を段階的に示す。

【図3】図2の各工程に対応する工程を示すフローチャートである。

【図4】FEDの断面構造をより詳細に示す図である。

【図5】アーク放電装置を示す断面図である。

【図6】アーク放電による生成法を示すフローチャートである。

【図7】真空チャンバ内に堆積する生成粉末の典型的な形状を示す図であり、(a)は天板堆積物を、(b)は側板堆積物を、(c)は底板堆積物を夫々示す。

【図8】図6のCNT膜形成工程で形成されたCNT膜の拡大形状を示す図であり、(a)は天板堆積物を100%使用した場合、(b)は天板堆積物30%と側板堆積物70%とを混合させて使用した場合、(c)は側板堆積物を100%使用した場合を夫々示す。

【図9】本発明によるCNT膜をエミッタに用いた際の電子放出特性を蛍光スクリーンで測定する際の状態を示す図である。

【図10】図9の測定で求めた電界と電流密度との相関

関係を示すグラフ図である。

【図 11】天板堆積物比率を測定した際の混合比率依存性を示すグラフである。

【図 12】ガラス基板上に堆積した CNT 膜をスライスした状態を示す斜視図である。

【図 13】天板堆積物の比率と充填率との関係を示すグラフ図である。

【図 14】本発明の第 2 実施形態例における成膜工程を示す断面図である。

【図 15】本発明の第 3 実施形態例に係る CNT 膜をパターニングする状態を示す断面図である。

【図 16】従来の 3 極管構造の一例を模式的に示す図である。

【符号の説明】

10 : ガラス基板
11 : 導電層
12 : CNT 膜
12a : CNT

12c ~ 12e : 粒子状不純物

12A : 第 1 層

12B : 第 2 層

12C : 第 3 層

13 : ゲート絶縁膜

14 : 大粒不純物

15 : カソードライン

16 : ゲート電極

17 : ゲート開口

20 : アーク放電装置

21 : 真空チャンバ

21a : 天板

21b : 側板

21c : 底板

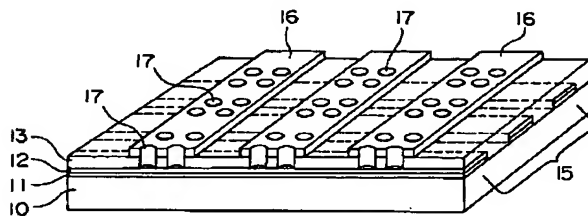
22 : 箱体

29a、29b : 炭素棒

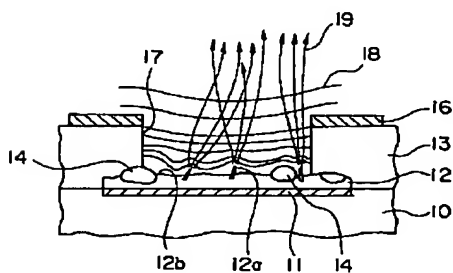
30a、30b : 放電電極

33 : 蛍光スクリーン

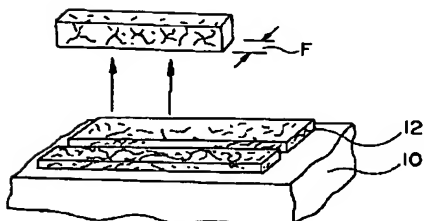
【図 1】



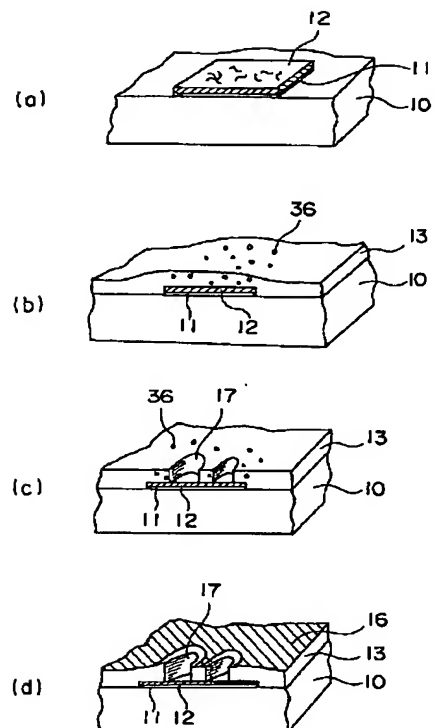
【図 4】



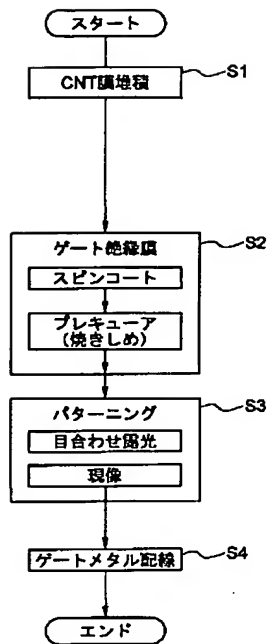
【図 12】



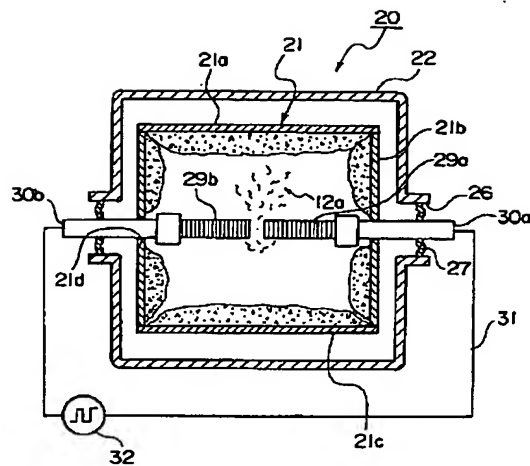
【図 2】



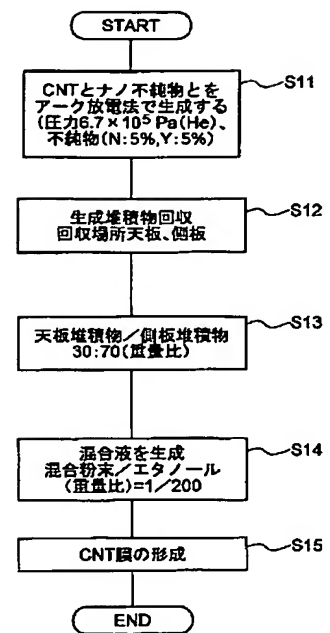
【図3】



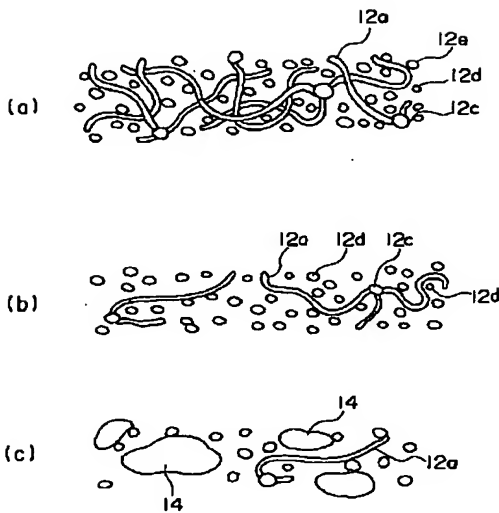
【図5】



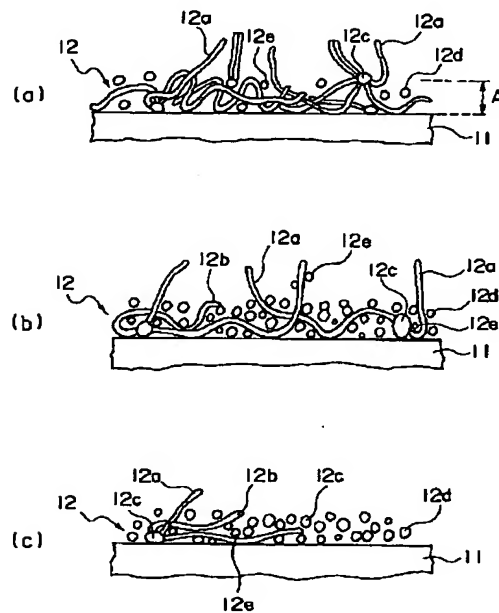
【図6】



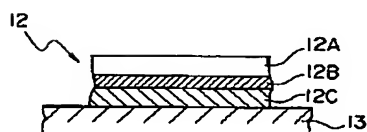
【図7】



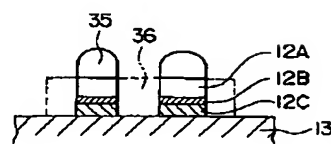
【図8】



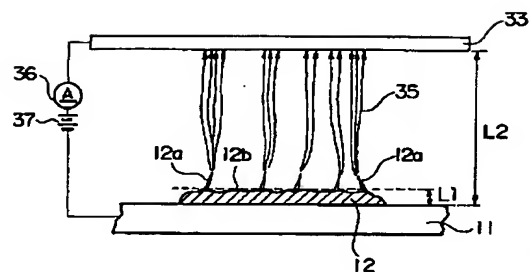
【図14】



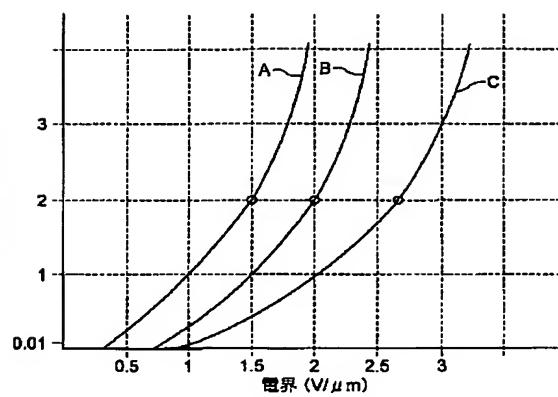
【図15】



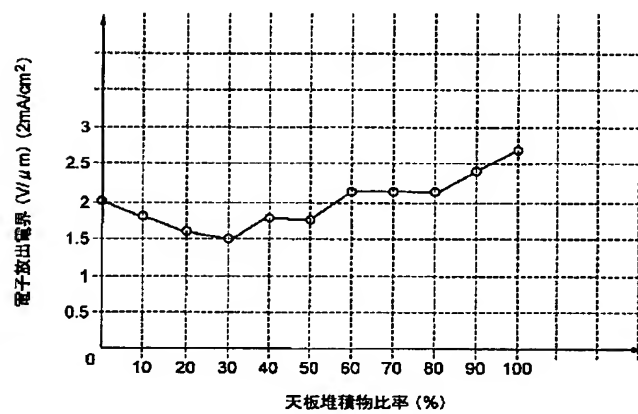
【図9】



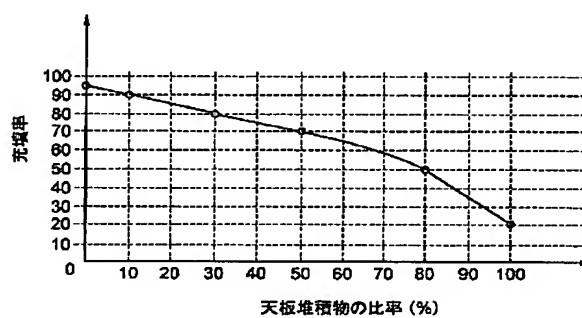
【図10】



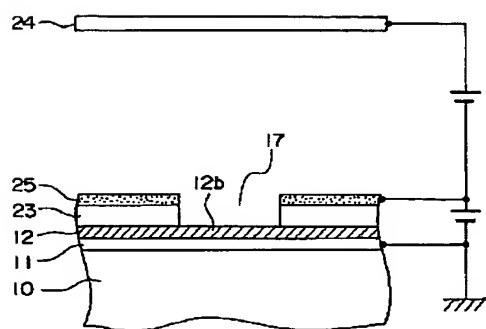
【図11】



【図13】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 明彦
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 富張 美徳
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 岡田 裕子
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
Fターム(参考) 4G046 CA00 CB03 CC10
5C031 DD17
5C036 EE01 EF01 EF06 EF08 EG02
EG12 EH21